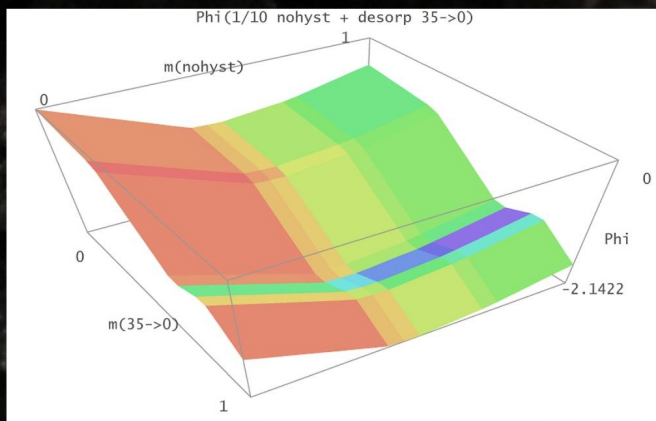
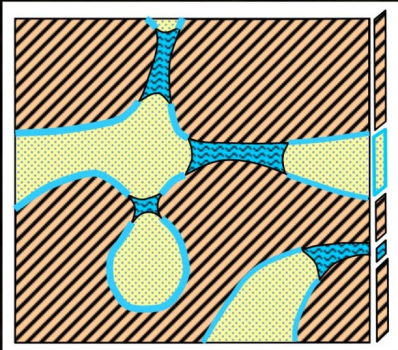


Max Funk

---

# Hysteresis der Feuchtespeicherung in porösen Materialien

---





Dissertation

# HYSTERESIS DER FEUCHTESPEICHERUNG IN PORÖSEN MATERIALIEN

von

Max Funk

geboren 8.Juli 1968 in Osterode/Harz

Eingereicht im Januar 2010

Verteidigt im November 2011

Endgültige Fassung vom Februar 2012

TU Dresden

(Fakultät Architektur)

Erklärung zum Titelbild:

Der Bildhintergrund ist eine Schaumlava aus Island. Das Beispiel wurde aus ästhetischen Gründen gewählt; die sichtbaren Poren, welche überwiegend grösser als 2 mm sind, speichern mit ihren Kapillarkräften kein Wasser. Die obere eingefügte Grafik zeigt hysteresische Sorptionsisothermen, d.h. den Wassergehalt eines Materials in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte in der Umgebung. Die untere Grafik zeigt die in dieser Arbeit entwickelte physikalische Erklärung durch ein thermodynamisches Kondensationspotential. Dieses hängt ab von einem nichthysteretischen Wassergehalt, welcher ohne Verzögerung gespeichert wird und von hysteretischen Wassergehalten (nur einer ist dargestellt). Im Gleichgewicht wird das Kondensationspotential minimal. Das dargestellte Beispielmateriale ist Eichenholz. Für dieses und 9 weitere poröse Materialien wurden in dieser Arbeit die Sorptionskurvensysteme und das Kondensationspotential bestimmt.



Meinen Eltern gewidmet.

Diese Dissertation wurde finanziell und materiell drei Jahre unterstützt durch EMPA Materials, Science and Technology, Dübendorf, Schweiz (Nov 2004 - Nov 2007). Für die Literaturrecherche gab es einen freien Online-Zugang zu vielen wichtigen Zeitschriften; Bücher und weitere Artikel im pdf-Format konnten direkt über die Bibliothek bestellt werden. Es wurde eine Kongressreise zu einer Bauphysikkonferenz nach Kanada / Montreal (Aug 2006) ermöglicht. Der Aufbau des Versuches erfolgte weitgehend durch die Zuarbeiten von Empa-Mitarbeitern und von beauftragten Firmen (Seite 200). Fertig zugeschnittene Proben und überhygroskopische Messwerte wurden durch das Labor der TU Dresden zur Verfügung gestellt. Im Anschluss (Nov 2007 - Jan 2010) erfolgten zwei weitere Jahre der Arbeit an der Promotion unter Aufwendung familiärer Mittel.

Die mathematisch-physikalischen Kenntnisse entstammen der Zeit des Physikstudiums (Diplom) in Tübingen (1990-1996).

Die allgemeine Motivation zu der Fragestellung ergab sich bei einem Praktikum am Wuppertal-Institut für Klima, Umwelt und Energie (1997).

Die Aneignung der Kenntnisse in Bauphysik erfolgte in einem Aufbaustudium Bauingenieurwesen (Vordiplom) in Dresden (1998-2000).

Vertiefte Kenntnisse zum Feuchteverhalten von Materialien wurden erworben als wiss. Mitarbeiter an der TU Dresden (2000-2004).

Ich danke

Prof. J. Grunewald,  
Dr. K. Ghazi-Wakili,  
Prof. Th. Bednar

für Lektüre, Kommentierung und Begutachtung der Arbeit

Max Funk, Hannover 2010 / 2012

## Kurzfassung

In dieser Arbeit wird eine einheitliche physikalische Beschreibung des Feuchtespeicherverhaltens poröser Materialien gegeben, und ein anwendungsorientiertes Modell daraus abgeleitet. Insbesondere wird die Hysterese der Feuchtespeicherung berücksichtigt.

Die thermodynamischen Grundlagen der Feuchtespeicherung werden vollständig abgeleitet. Die Energie des kondensierten Wassers wird durch die Energie der freien Flüssigphase zuzüglich einer Porenwechselwirkungsenergie dargestellt. Um das Kondensationsverhalten zu beschreiben, wird ein thermodynamisches Kondensationspotential eingeführt; dabei werden ein Ungleichgewicht zwischen Kondensatphase und Wasserdampf sowie mehrere unabhängige Wassergehalte im Porensystem zur Darstellung der Hysterese berücksichtigt. Für verschiedene in der Literatur beschriebene Sorptionsprozesse wird mit einheitlichen Zustandsgrössen das Kondensationspotential berechnet. Die Hysterese wird als verzögerte Bewegung des Systemzustandes in der Berg- und Tallandschaft des Kondensationspotentials interpretiert.

Es wurden an 11 Materialien Sorptionsmessungen im hygroskopischen Luftfeuchtebereich (0-92% RH) durchgeführt: Eine Adsorptionskurve und mehrere Desorptionskurven, sowie eine Langzeitmessung der Feuchteaufnahme bei 92% RH. Aus dem Adsorptions-Desorptionsverhältnis entnimmt man, dass der Hysterese-Effekt typischerweise etwa 20% ausmacht.

Mit den Messungen werden für alle Materialien das Modell der unabhängigen Domänen, das hysteretische thermodynamische Kondensationspotential und das Sorptionskurvensystem parametrisiert. Die Feuchteaufnahme bei dem Langzeitexperiment lässt sich durch eine bimodale Exponentialfunktion beschreiben.

Die Kurven von hygroskopischer Adsorption und Desorption werden durch analytische Funktionen angenähert. Die Steigungen der Zwischenkurven werden aus den Steigungen der Hauptkurven berechnet. In gleicher Weise wird auch der überhygroskopische Bereich dargestellt, unter Zuhilfenahme externer Messdaten. Schliesslich ergeben sich zwei getrennt parametrisierte, aneinander angrenzende Sorptionsschleifen für den hygroskopischen und den überhygroskopischen Bereich. Alle Parameter werden so angepasst, dass eine grösstmögliche Übereinstimmung mit dem Domänenmodell erzielt wird.

## Abstract

This work gives a unified physical description of moisture storage in very different porous materials and derives an application-oriented model, especially the hysteresis of moisture storage has been investigated extensively.

A full derivation of the thermodynamics of moisture sorption is given. The energy of condensed water is described by the energy of the free liquid plus a pore interaction energy. To describe the condensation behaviour, a thermodynamic condensation potential is introduced. It takes into account a non-equilibrium between condensed water and water vapour as well as several independent moisture contents in the liquid phase to describe the hysteresis. For many different sorption processes described in literature the condensation potential is derived, using always the same state variables. Hysteresis is interpreted as a delayed movement of the system in the hill-and-valley-landscape of the condensation potential.

Sorption measurements have been performed for 11 different materials in the hygroscopic region (0-92% RH). One adsorption curve and several desorption curves and also the time dependent moisture sorption at 92% RH in a long-time experiment have been measured. From the adsorption-desorption ratio it can be concluded that the influence of hygroscopic hysteresis is typically about 20%.

From the measurement results, for all materials the model of independent domains, the hysteretic condensation potential and the sorption curve system are parameterised. The moisture uptake of the long-time experiment can be described by a bimodal exponential function.

The curves of hygroscopic adsorption and desorption are approximated by analytical functions. The slopes of the intermediate curves are calculated from the slopes of the main curves. In the same way the overhygroscopic region is approximated, using external measurement results. Finally a model is presented with two neighbouring sorption loops, one for the hygroscopic, one for the overhygroscopic region. All parameters are fitted to the predictions of the domain model.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b>	<b>vii</b>
<b>Abstract</b>	<b>viii</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1. Ziel der Arbeit	1
1.2. Gliederung und Lektüreempfehlung	1
1.3. Motivation	2
1.4. Grundbegriffe und Grundideen	6
1.5. Literaturhintergrund	13
1.6. Ergebnisse der Arbeit im Literaturkontext	14
<b>2. Allgemeine Thermodynamik der Feuchtesorption</b>	<b>16</b>
2.1. Kondensation des Wassers im Van-Der-Waals-Modell	16
2.1.1. Wasser als einkomponentiges Van-Der-Waals-Fluid	16
2.1.2. Wasser und trockene Luft als zweikomponentiges Fluid	30
2.1.3. Grenzen des Van-Der-Waals-Modells	37
2.2. Das poröse Medium als Multiphasensystem	39
2.2.1. Physikalische Grundannahmen	39
2.2.2. Das thermodynamische System	41
2.2.3. (Freie) Energie und Entropie	60
2.3. Das thermodynamische Kondensationspotential	70
2.3.1. Extremalprinzipien und Legendre-Transformierte	70
2.3.2. Austauschprozesse mit der Umgebung	73
2.3.3. Herleitungsskizze	74
2.3.4. Zusammenfassung	77
2.4. Kondensationspotential im linearen Modell	79
2.4.1. Das lineare Modell	79
2.4.2. Herleitungsskizze	80
2.4.3. Zusammenstellung der Ergebnisformeln	87
2.4.4. Ermittlung der Formelparameter	89
2.5. Prozessdynamik der Feuchtesorption	92
2.5.1. Reaktion und Diffusion	92
2.5.2. Reaktionsraten von Kondensation und Verdampfung	94
2.5.3. Herleitungsskizze	97
2.5.4. Die exponentielle Annäherung ans Gleichgewicht	99
<b>3. Sorptionsmodelle in einheitlicher Beschreibung</b>	<b>105</b>
3.1. Grundlegende Arten der Feuchtesorption	105
3.1.1. Porengrößenklassen	105
3.1.2. Kondensation mit Oberflächeneffekten	106
3.1.3. Mikroporenkondensation	119
3.1.4. Chemisorption	122
3.2. Nichthysteretische und hysteretische freie Kondensation	123
3.3. Nichthysteretische Sorption im porösen Material	126
3.3.1. Sorptionsisotherme und Porenwechselwirkungsenergie	126
3.3.2. Kapillarkondensationsmodell	128
3.3.3. Mikroporensorption: Dubinin-Radushkevitch-Asthakov	137



3.3.4.	Oberflächensorption nach dem BET Modell . . . . .	140
3.3.5.	Oberflächensorption nach dem Modell von Adolphs . . . . .	143
3.4.	Hysteretische Sorption im porösen Material . . . . .	147
3.4.1.	Kapillarkondensationsmodell . . . . .	147
3.4.2.	Lufteinschluss . . . . .	155
3.4.3.	Trocknungsprozesse . . . . .	159
3.4.4.	Chemisorption und chemische Reaktion . . . . .	167
3.4.5.	Materialien mit nicht inerter Porenstruktur . . . . .	174
3.5.	Domänentheorie . . . . .	177
3.5.1.	Die allgemeine Domäne . . . . .	178
3.5.2.	Die elementare Domäne . . . . .	180
3.5.3.	Identische Domänen - Phasenübergang 1.Art . . . . .	184
3.5.4.	Das Modell unabhängiger Domänen . . . . .	188
3.5.5.	Abwandlungen des Domänenmodells . . . . .	192
3.6.	Feuchtesorption bei konkreten Materialien . . . . .	197
<b>4.</b>	<b>Experimentell untersuchte Materialien</b>	<b>200</b>
4.1.	Durchführung der Experimente . . . . .	200
4.1.1.	Einleitung . . . . .	200
4.1.2.	Beschreibung der Experimente . . . . .	201
4.2.	Auswertung der Experimente . . . . .	211
4.2.1.	Materialvolumen, Quellen und Schwinden . . . . .	211
4.2.2.	Langzeitexperiment . . . . .	212
4.2.3.	Adsorption und Desorption . . . . .	214
4.2.4.	Sorptionskurvensysteme . . . . .	216
4.2.5.	Sorptionsverhalten im Detail . . . . .	225
<b>5.</b>	<b>Parametrisierung von Modell und Sorptionskurven</b>	<b>229</b>
5.1.	Allgemeines zu Porenwechselwirkung / Sorptionskurven . . . . .	229
5.1.1.	Empirische Porenwechselwirkungsenergie . . . . .	229
5.1.2.	Potentiale der Sorptionskurven . . . . .	231
5.1.3.	Einteilung der Sorptionskurven . . . . .	235
5.1.4.	Nichthysteretische Sorptionskurven . . . . .	236
5.1.5.	Hysteretische Sorptionskurvensysteme . . . . .	238
5.1.6.	Hysteresis-Modelle . . . . .	242
5.2.	Thermodynamisches Modell . . . . .	252
5.3.	Hygroskopische Sorptionskurven . . . . .	259
5.3.1.	Ad- und Desorptionskurven . . . . .	259
5.3.2.	Zwischenkurven . . . . .	262
5.4.	Überhygroskopische Sorptionskurven . . . . .	266
5.4.1.	Messungen . . . . .	266
5.4.2.	Ad- und Desorptionskurven . . . . .	269
5.4.3.	Zwischenkurven . . . . .	272
5.5.	Verbindung hygroskopisch-überhygroskopisch . . . . .	275
5.6.	Zeitabhängiges Sorptionsverhalten . . . . .	280
5.6.1.	Sorptionskurven und Kondensationspotential . . . . .	281
5.6.2.	Beschreibung des zeitabhängigen Sorptionsverhaltens . . . . .	284
5.6.3.	Parametrisierung durch die Messung . . . . .	286
5.7.	Anwendung . . . . .	293
5.7.1.	Numerische Programme für Transportprozesse . . . . .	293
5.7.2.	Das Transportgleichungssystem . . . . .	294
5.7.3.	Modifikation durch die Hysteresis . . . . .	298

<b>6. Zusammenfassung</b>	<b>300</b>
6.1. Ergebnisse . . . . .	300
6.2. Ausblick . . . . .	303
<b>A. Anhang</b>	<b>304</b>
A.1. Details zur Theorie . . . . .	305
A.1.1. Kondensation nach dem Virialsatz . . . . .	305
A.1.2. Zweikomponentiges Van-der-Waals-System . . . . .	308
A.1.3. Gleichgewicht und intensive Zustandsgrößen . . . . .	318
A.1.4. Thermische und potentielle Energie . . . . .	332
A.1.5. Entropie und molekulare Freiheitsgrade . . . . .	335
A.1.6. Thermodynamisches Kondensationspotential . . . . .	341
A.1.7. Herleitungen im linearen Modell . . . . .	358
A.1.8. Prozessdynamik von Einzelmolekülen . . . . .	396
A.1.9. Prozessdynamik: Erweiterung auf Molekülgruppen . . . . .	405
A.1.10. Feuchtesorptionsmechanismen im Detail . . . . .	419
A.1.11. Feuchtesorption bei konkreten Materialien . . . . .	453
A.1.12. Flüssiger Feuchtetransport . . . . .	474
A.2. Details zum Experiment . . . . .	476
A.2.1. Makroaufnahmen der Proben . . . . .	476
A.2.2. Klimaverläufe . . . . .	482
A.2.3. Feuchtespeicherkapazitäten der Domänengruppen . . . . .	485
A.2.4. Sorptionskurven: Messergebnisse . . . . .	486
A.2.5. Sorptionskurven: Literaturvergleich . . . . .	498
A.3. Details zur Parametrisierung . . . . .	511
A.3.1. Nichthysteretische Sorptionskurven (Literatur) . . . . .	511
A.3.2. Hysteretische Ad- und Desorption (Literatur) . . . . .	515
A.3.3. Hysteretische Zwischenkurven (Literatur) . . . . .	519
A.3.4. Hysteresis-Modelle im Vergleich . . . . .	524
A.3.5. Anpassung von Modellkurven an Messpunkte . . . . .	526
A.3.6. Gemessene Feuchtesorption (hygroskopisch & überhygroskopisch) . . . . .	529
A.3.7. Überhygroskopische Adsorption aus Hysteresis-Modellen . . . . .	531
A.3.8. Parametrisierte Feuchtesorption (hygroskopisch & überhygroskopisch) . . . . .	533
A.3.9. Numerische Rechnungen . . . . .	537
<b>Variablen und Symbole</b>	<b>566</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>573</b>
<b>Software</b>	<b>582</b>



# 1. Einleitung

## 1.1. Ziel der Arbeit

In dieser Arbeit soll eine physikalisch begründete und einheitliche Charakterisierung des Feuchte-speicherverhaltens bzw. der Feuchtesorption unterschiedlicher poröser Materialien (z.B. Baustoffe) durchgeführt werden. Zur Verbesserung der Genauigkeit gegenüber den bisherigen Modellen wird die Hysteresis berücksichtigt. Die Zielsetzungen sind im Einzelnen:

- Ein *allgemeines thermodynamisches Modell* soll entwickelt werden, auf welches die unterschiedlichen in der Literatur beschriebenen Feuchtesorptionsmechanismen zurückgeführt werden können, sodass sich eine einheitliche Beschreibung der Feuchtesorption ergibt.
- Das Modell soll der *Hysteresis der Feuchtesorption* Rechnung tragen, d.h. der Feuchtegehalt des Materials ist nicht nur abhängig von der augenblicklichen relativen Luftfeuchte und Temperatur in der Umgebung, sondern auch von der Vorgeschichte.
- Es sollen *sowohl der hygroskopische Bereich, als auch der überhygroskopische Bereich* (über ca. 92-98% relativer Luftfeuchte, mit Tauwasser im Material) angemessen berücksichtigt werden.
- Das physikalische Modell soll zu *klar definierten Sorptionskurven* führen, welche in ein Transportmodell bzw. in eine numerische Simulation des Wärme- und Feuchtetransportes integriert werden können.
- Die *Parameter* des thermodynamischen Modells und der sich ergebenden Sorptionskurven sollen aus den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten *hygroskopischen Messungen*, sowie anderweitigen Messergebnissen (Literatur, externe Messwerte) bestimmbar sein.

## 1.2. Gliederung und Lektüreempfehlung

- Kapitel 1 und 6 enthalten den einleitenden Überblick und die Zusammenfassung.
- Kapitel 2 ist das erste Grundlagenkapitel. Dort erfolgt die allgemeine thermodynamische Beschreibung der Feuchtesorption.
- Kapitel 3 ist das zweite Grundlagenkapitel. Dort werden die konkreten Feuchtesorptionsmechanismen und die Verallgemeinerung in Form der Domänentheorie betrachtet.
- Kapitel 4 ist das experimentelle Kapitel und enthält die hygroskopischen Messungen, sowie eine primäre Auswertung.
- Kapitel 5 ist das Parametrisierungskapitel. Es werden die Sorptionskurvensysteme entwickelt und alle Modelle werden mit den Messwerten parametrisiert.
- Die Anhänge A.1, A.2 und A.3 enthalten Beweise und Nebenrechnungen, ergänzende Ausführungen, alle experimentellen Messwerte, die numerische Rechnung zur Parametrisierung und die ermittelten Sorptionskurven.

Natürlich wird nicht jeder an dieser Arbeit Interessierte den Text in seiner gesamten Länge lesen wollen. Dazu möchte ich kurz einige Hinweise geben.

- Der Anhang macht die Hälfte der Arbeit aus, sollte jedoch nur für eine Vertiefung bzw. für eine eigene Nachrechnung erforderlich sein.
- Das Kapitel 2 ist trotz des Anhangs umfangreich geblieben.<sup>1</sup> Derjenige Leser, welcher die Grundlagen nicht vollständig nachvollziehen möchte, mag sich in Kapitel 2 auf folgen-

<sup>1</sup> Zu einer weiteren Verkürzung konnte ich mich nicht durchringen, weil dann das Konzept einer vollständig nachvollziehbaren Darstellung aufgegeben worden wäre.

de Abschnitte beschränken: Abschnitt 2.2.1: Physikalische Annahmen, 2.2.2: Extensive Zustandsgrößen, 2.3.4: Kondensationspotential und 2.4.3: Formeln des linearen Modells.

- Einleitung und Zusammenfassung sollten einen Eindruck des Inhaltes der Arbeit geben können.
- Natürlich können die Kapitel auch einzeln verwendet werden; für die Anwendung (Sorptionsskurvensysteme) reicht Kapitel 5.

### 1.3. Motivation

Aufgrund meiner Ausbildung als Physiker liegt der Schwerpunkt dieser Arbeit auf den thermodynamischen Grundlagen. Die oben dargestellten Forschungsziele bringen es mit sich, dass die Arbeit auch einen zusammenhängenden Überblick über die Physik der Feuchtespeicherung gibt. Ich war auch an einer didaktischen Darstellung interessiert, mit ausführlichem Text und vielen illustrierenden Grafiken. Naturwissenschaftliche Grundlagenforschung ist m.E. ein ideeller Wert an sich. Die Ergebnisse (Sorptionsskurvensysteme) sind in der bauphysikalisch - ingenieurtechnischen Anwendung verwendbar. Alle dazu benötigten Messergebnisse und Parameterberechnungen sind im Anhang abgedruckt.

Nachfolgend soll dargestellt werden, worin der allgemeine und konkrete Nutzen des Promotions-themas liegt.

Forschung, Entwicklung und praktische Anwendung sind heute besonders an dem Prinzip nachhaltiger Entwicklung zu orientieren. Dies ist definiert als „Konzeption einer dauerhaft zukunftsfähigen Entwicklung der ökonomischen, ökologischen und sozialen Dimension menschlicher Existenz.“<sup>2</sup>

Genauer bedeutet dies (Enquete-Kommission, 1998, S.25ff.):

- Die ökonomische Dimension fordert eine effiziente Befriedigung der individuellen und gesellschaftlichen Bedürfnisse; das Wohlergehen der derzeitigen und künftigen Bevölkerung muss sichergestellt werden. Die Preise müssen die Knappheit der Ressourcen und Güter wiedergeben. Langfristige Orientierung muss sich lohnen. Die Leistungsfähigkeit der Märkte muss erhalten werden.
- Die ökologische Dimension fordert, Rohstoffe nur in dem Masse abzubauen, wie diese sich regenerieren. Für nicht erneuerbare Ressourcen muss Ersatz geschaffen werden. Die Belastbarkeit der Umwelt muss beachtet werden, das Ökosystem muss Zeit haben, auf Veränderungen zu reagieren. Riskante Technologien sind zu vermeiden.
- Die soziale Dimension fordert die Wahrung der Menschenwürde, Freiheit und sozialen Frieden für heutige und auch künftige Generationen. Es muss für alle Mitglieder der Gesellschaft ein angemessenes Wechselverhältnis zwischen erhaltenen Leistungen einerseits und geleisteten Beiträgen andererseits bestehen. Das Leistungspotential muss den wirtschaftlichen Möglichkeiten entsprechen und auch für künftige Generationen erhalten werden.

Die United Nations (2010, S.168) geben konkret folgende „Indikatoren“ an:<sup>3</sup> „Adjusted net savings“ (Netto-Sparquote), „ecological footprint of consumption“ (Ressourcenverbrauch), Anteil erneuerbarer und fossiler Energien am Primärenergieverbrauch, CO<sub>2</sub>-Emissionen pro Einwohner, „protected area“ (Schutzgebiete).

Zur Zeit liegt ein besonders sinnvolles Tätigkeitsfeld zum Erreichen dieser Ziele im Bauwesen: „Das Handlungsfeld Bauen und Wohnen ist gleichermassen von zentraler wirtschaftlicher und sozialer Bedeutung, und es bietet die größten Handlungspotentiale für eine nachhaltige Gestaltung

---

2 Kurzdarstellungen, welche diese Definition enthalten, finden sich im Internet z.B. unter:  
[http://de.wikipedia.org/wiki/Nachhaltigkeit\\_\(Drei-Säulen-Modell\)](http://de.wikipedia.org/wiki/Nachhaltigkeit_(Drei-Säulen-Modell))  
[http://www.nrw-denkt-nachhaltig.de/cms/front\\_content.php?idart=87](http://www.nrw-denkt-nachhaltig.de/cms/front_content.php?idart=87)

3 in Abgrenzung z.B. zum: „Human Development Index, Inequality adjusted“: Bruttonationaleinkommen, Bildung, Gesundheit, soziale Gerechtigkeit (United Nations, 2010, S.6f.)



unseres derzeit verschwenderischen Umgangs mit Ressourcen.“ (Enquete-Kommission, 1998, S.3.) Der Gebäudesektor beansprucht ca. 25% des gesamten Primärenergieverbrauchs in Deutschland (Haas, 2007, S.82.) Für den Endenergieverbrauch ergab sich im Jahr 2007 ein Anteil der Raumwärme von 26,1% (Tzschentschler et al., 2009), (AG Energiebilanzen, 2009). Hinzu kommen u.a. noch Materialverbrauch, Abfallaufkommen und Flächenverbrauch. Beim Bauen werden langfristige Investitionsentscheidungen getroffen, daher ist dieses Segment für die Zukunftssicherung besonders wichtig. Es gibt Möglichkeiten, Einsparungen zu treffen, d.h. „Effizienzforderungen“ zu erfüllen, ohne dadurch allzu grosse Einschränkungen bei der Lebensqualität in Kauf nehmen zu müssen. Dabei sind sogar Gewinne zu erwarten: Steigerung der Wohnqualität in qualitativ hochwertigeren Bauten, Vorbeugung für Zeiten von Energiekrisen, Schaffung von bezahlbarem und langlebigem Wohnraum mit geringen Betriebskosten.

Natürlich gibt es auch „Suffizienzforderungen“, z.B. Verzicht auf zu grosse und zu stark beheizte Wohnflächen oder auf ein „Wohnen im Grünen“ mit starker Zersiedelung und induziertem Verkehr. Viele werden sicherlich auch in Schwierigkeiten geraten, wenn sie finanziell keine Investition in eine energetische Sanierung tätigen können.

Das Potential des Bauwesens lässt sich besonders eindrücklich am „Passivhaus“ illustrieren. Nach Feist (1996, S.8) hat ein konventioneller Altbau einen Heizenergiebedarf von 220 kWh/m<sup>2</sup>a, ein Niedrigenergiehaus hat einen Bedarf von 70 kWh/m<sup>2</sup>a und ein „Passivhaus“ (Beispiel Darmstadt-Kranichstein) hat einen Bedarf von 15 kWh/m<sup>2</sup>a. Betrachtet man den „kumulierten Primärenergieaufwand“ eines Hauses (Herstellungenergie bei 80 Jahren Betrieb plus Heizenergieverbrauch plus Primärenergieverbrauch der im Haus befindlichen elektrischen Geräte), so ergibt sich für den Gebäudebestand (Altbau) ein Wert von 360 kWh/m<sup>2</sup>a, für ein Passivhaus ergeben sich 80 kWh/m<sup>2</sup>a. Das ist ein Einsparpotential von 77% (Feist, 1997). Die Finanzierbarkeit und praktische Anwendbarkeit des Konzeptes wurde in dem Projekt CEPHEUS (2001) an 250 Wohneinheiten in Deutschland, Österreich, Schweden Frankreich und der Schweiz demonstriert (Europäische Union, 2001).

Mittlerweile werden in grossem Umfang neue Bauweisen erprobt, sowohl im Neubau als auch im Gebäudebestand. Einen guten Überblick geben die Projekte EnOB des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (2010, S.12ff.) Als Eckpunkte werden dort genannt (für das deutsche bzw. das kühlgemässigte Klima):

- sehr guter Wärme- und Sonnenschutz
- ausreichend thermische Gebäudekapazität
- eine luftdichte und wärmebrückenfreie Hülle
- eine umfassende Wärmerückgewinnung

Hinzu kommt noch eine optimal abgestimmte Energie- und Wärmeversorgungstechnik. Diese Ziele können teilweise mit konsequentem Einsatz traditioneller Bautechniken, teilweise mit neuen Technologien erreicht werden.<sup>4</sup>

Allgemein ist unter dem Gesichtspunkt der Vermeidung von Bauschäden nicht nur der energetische, sondern auch der feuchtetechnische Aspekt zu betrachten. Dies ist wichtig, damit es bei dem geänderten bauphysikalischen Verhalten nicht zu feuchtebedingten Schäden kommt:

- Bei einer luftdichten Gebäudehülle und verringerten Luftwechselrate kann die im Raum durch Menschen, Tiere, Pflanzen, Waschen, Kochen, Baden etc. produzierte Feuchte zu einem unangenehmen Raumklima, zu Schimmelbildung an den Innenwandoberflächen oder zu übermässigem Tauwasserausfall in der Konstruktion führen.
- Bei einer Aussendämmung kommt es verstärkt zu Temperaturschwankungen der Oberfläche mit der möglichen Folge von Algenwachstum, Schimmelwachstum, Ablösung des Putzes und Rissbildung. Hladik (2002) nennt folgende Ursachen für die Algen- und Schimmelbildung:

<sup>4</sup> Genannt werden z.B. thermische Solaranlagen, Absorptionskältemaschinen, Vakuumdämmung, thermoaktive Bauteilsysteme, Phasenwechselmaterialien, Lichtleiter, Dreischeiben-Wärmeschutzverglasung, Fernwärme mit kleiner Vorlauftemperatur, Blockheizkraftwerke.

- Fehlende Dachüberstände bzw. fehlender Schlagregenschutz
- Umweltfreundliche Farben, die z.B. keine toxischen Schwermetalle enthalten
- keine Erwärmung der Aussenwand mehr (Bruchteile von °C verhindern bereits Algenwachstum)
- Verstärkte Nachtauskühlung im Winter mit Kondensatbildung (Tau)
- Bei einer Innendämmung kann es zu einer Durchfeuchtung der Wandkonstruktion kommen mit entsprechenden Bauschäden (Plagge, 2008, S.6): Fäulnis bei Deckenbalkenköpfen oder Fachwerkhölzern, Salzausblühungen, Frostschäden (Abplatzungen an der Fassade), sowie Korrosion von Bewehrungen und Befestigungselementen. Siskovic (2007, S.66f.) nennt folgende Ursachen:
  - Behinderung der Austrocknung von aufsteigender Feuchte aus dem Untergrund und von Einbaufeuchte.
  - Bei kühlerer Aussenwand und höherer relativer Luftfeuchte ist das Austrocknungspotential kleiner.<sup>5</sup> Die Wand wird feuchter und trocknet langsamer, z.B. bei Schlagregen.
  - Tauwasser oder Schimmelbildung an der Innenwandoberfläche. Bei Innendämmung sind Wärmebrücken besonders problematisch. (Siskovic, 2007, S.59ff.)
  - Tauwasserausfall zwischen Dämmung und der kalten Aussenwand durch Feuchtediffusion aus dem Innenraum.
  - Verstärkter Tauwasserausfall durch Konvektion. Diese entsteht bei Fugenundichtigkeiten und Hohlräumen zwischen Dämmstoff und Wand; entweder als „Hinterströmung der Dämmschicht“ oder als „Durchströmung der Wand“.
- Bei gedämmten Dächern kommt es bei Undichtigkeiten bzw. Konstruktionsfehlern zur Durchfeuchtung der Dämmung und zu Schimmel und Fäulnis an Sparren und Holzbauteilen. Ursachen hierfür sind (Mohrmann, 2007), (Kuenzel, 2000), (Internetquellen<sup>6</sup>):
  - Fehlstellen der Dacheindeckung und schadhafte Anschlüsse
  - Einbaufeuchte kann nicht trocknen (im Rohbau oder in dampfdichtem Dach)
  - beschädigte innere Dampfbremse bzw. -sperre
  - keine ausreichende, durchgehende Belüftung bei hinterlüftetem Dach
  - unbelüftete Hohlräume mit Kondensation im kalten Bereich
  - Sommerkondensation z.B. bei unbeheizten Kirchen, nicht hinterlüfteten Gründächern
  - zu geringes Austrocknungspotential bei dampfdichten Dächern
- Wärmebrücken führen zu kühleren Bereichen in der Konstruktion und auf den Innenwandoberflächen. Bei Unterschreitung der Taupunkttemperatur oder bei lokalen Luftfeuchten über 75-80% RH kann es zu Feuchteschäden kommen. Potentielle Wärmebrücken sind z.B. Fenster, Balkone, Balkenköpfe, Befestigungselemente, Raumecken und Winkel.

Um Feuchteschäden zu vermeiden, ist natürlich der „konstruktive Feuchteschutz“ die beste Lösung: Ausreichende Dachüberstände, Steildächer, Wände aussenseitig wärmegeklämt und innenseitig dampfbremsend, feuchteunempfindliche Materialien in kritischen Bereichen, keine Wärmebrücken, fehlerfreie Bauausführung usw.

Der einfache Feuchteschutznachweis wird wie folgt erbracht (DIN 4108-2, DIN EN ISO 10211, DIN EN ISO 13788):

---

5 Künzel (2000, S.2) definiert das „(Aus-)Trocknungspotential“ im Gegensatz zum „Befeuchtungspotential“ als die Feuchtemenge, welche im Jahr trocknen kann. Demnach hängt es ab von der Diffusionsoffenheit der Konstruktion und von den Klimabedingungen (Luftfeuchte, Temperatur). In dieser Arbeit (Kap.3.4.3, Abb.74) wird der klimabedingte Anteil als „Trocknungsintensität“ bezeichnet und ist proportional zu

$$-T \cdot \ln(p_{wg}/p_{sat,wg}) = T \cdot \ln(1/\varphi)$$

Sie nimmt zu mit der Temperatur  $T$  und nimmt ab mit der Luftfeuchte  $\varphi$ .

6 Einbaufeuchte: [http://www.holzfragen.de/seiten/baufeuchte\\_schimmel.html](http://www.holzfragen.de/seiten/baufeuchte_schimmel.html)  
Steildächer: [http://www.charlyrickmers.de/html/wd\\_dach.html](http://www.charlyrickmers.de/html/wd_dach.html)

- Tauwasserfreiheit: Die Temperatur an den Innenoberflächen muss grösser sein als die Taupunkttemperatur ( $\geq$  ca.  $12^{\circ}\text{C}$ ).
- Schimmel: Die relative Feuchte an den Innenoberflächen muss kleiner sein als 80% RH.
- Wärmebrücken: Der „Temperaturfaktor“ beschreibt lokale Abkühlungen der Innenoberfläche und muss mindestens  $f_{Rsi} \geq 0.7$  betragen.
- Kondensat: Die im Jahr in die Konstruktion eindiffundierende Feuchte, berechnet nach dem „Glaser-Verfahren“, darf nicht mehr als  $1 \text{ kg/m}^2$  ( $0.5 \text{ kg/m}^2$ ) betragen und muss wieder trocknen.

Für die Berechnung der Feuchte in der Konstruktion wird das „Glaser-Verfahren“ (DIN EN ISO 13788) verwendet, welches mithilfe einer Tabellenkalkulation einfach anwendbar ist. Die dabei gemachten Vereinfachungen werden jedoch nicht allen Fällen gerecht. Grunewald (2008-9, „Wasserdampfdiffusion“) nennt die folgenden Einschränkungen:

- Konstante (teils unrealistische) Randbedingungen
- Maximal zulässiger Wert von  $1 \text{ kg/m}^2$  berücksichtigt nicht die Verteilung im Wandquerschnitt
- Kondensationsdauer (60 d) und Verdunstungsdauer (90 d) sind festgelegt
- Nur ungestörtes Wandfeld, keine Beurteilung der Anschlüsse oder Wandecken
- Keine Berücksichtigung weiterer Effekte wie kapillarer Flüssigwassertransport oder Latentwärme
- Konvektiver Transport bei luftdurchlässigen Materialien nicht berücksichtigt

In problematischen Fällen müssen daher Wärme- und Feuchtetransport orts- und zeitaufgelöst mit realistischen Klimabedingungen und Materialparametern berechnet werden. Dies ein sehr umfangreiches Forschungsgebiet. Einen Überblick geben z.B. die Verbundprojekte von Europäischer Union und International Energy Agency:

- Entwicklung eines Modells für Wärme, Feuchte und Lufttransport in der Gebäudehülle (Hens, 1990, „IEA Annex 24“)
- Reproduzierbare Ergebnisse von unterschiedlichen Rechenprogrammen und Laboren (Adan u.a., 2004, „EU HAMSTAD“)
- Wechselwirkung von Konstruktion und gesamtem Gebäude (Hens, 2007, „IEA Annex 41“)
- Risiko- und Fehlerabschätzung der Berechnungen (Hagentoft, 2009, „IEA Annex 55“)

Im Rahmen dieser Promotion wurden zwei eigene Beiträge zur Transporttheorie erbracht: Eine Darstellung der aktuellen Theorie unter Berücksichtigung auch des Salztransportes (Funk, Grunewald, Nicolai, 2006), sowie ein Review zu den thermodynamischen Grundlagen (Funk, Ghazi Wakili, 2008).

Die Transporttheorie, deren numerische Implementation und die Bestimmung der zugehörigen Klimabedingungen und Materialkenngrößen müssen auch weiterhin kontinuierlich verbessert werden.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit den Materialkenngrößen. Für gekoppelten Wärme- und Feuchtetransport werden grundsätzlich vier Eigenschaften benötigt:

- Wärmespeicherung
- Wärmeleitfähigkeit
- Feuchtespeicherung
- Feuchteleitfähigkeit

Diese wiederum sind Funktionen von Temperatur und Feuchtegehalt. Tabelle 1 gibt einen detaillierten Überblick über die benötigten Kennwerte.

Scheffler (2008, Kap.7) versucht, mit umfassenden Laborkennwerten und den sich ergebenden Materialparametern Laborexperimente mit klar definierten Randbedingungen richtig nachzurechnen. Bei vier Materialien (Ziegel, Kalksandstein, Kalziumsilikat, Porenbeton) werden sowohl der

Materialeigenschaft		EN-15026	Fraunhofer IBP	Scheffler
1	Rohdichte	x (trocken)	x (trocken)	x (trocken)
2	Reindichte/ Porosität		x	x
3	Wärmeleitfähigkeit	x (Funktion)	x (trocken)	x (trocken)
4	Wärmekapazität	x (trocken)	x (trocken)	x (trocken)
5	Feuchtesorption (hyg.)	x (Funktion)	x (80%RH),	x (Funktion)
6	Feuchteretention (überhyg.)	x (Funktion)	(optional)	x (Funktion)
7	Effektive Sättigung			x
8	Dampfleitfähigkeit	x (Funktion)	x (trocken)	x (trock./ feucht)
9	Aufsaugexperiment (zeitabh.)			x
10	Aufsaugkoeffizient		x	x
11	Kapillare Sättigung		(aus 2)	x
12	Trocknungsexperiment (zeitabh.)			x (zeitabh.)
13	Flüssigleitfähigkeit	x (Funktion)	(aus 10)	x (unge./ gesättigt)

Tabelle 1. Materialcharakterisierung nach unterschiedlichen Quellen. prEN 15026 (2006, Tab.1): Rechenkenngrößen, mit Verweis auf Tabellenwerte und Messverfahren. Scheffler (2008, Tab.3.1): Umfassende Laborkennwerte. Extrahiert aus Fraunhofer IBP (2011a, Abschnitt 25), (2011b): Minimale Messwerte für hygroskopische, kapillarleitfähige Materialien.

Feuchtegehalt als auch die Luftfeuchte (bzw. der Kapillardruck) orts- und zeitaufgelöst in IPM - Experimenten<sup>7</sup> gemessen:

- Niederfeuchter Bereich ("hygroskopische Feuchtesorption"): Befeuchtung (Luftfeuchtesprung von 33% RH auf 97% RH), Trocknung (umgekehrter Luftfeuchtesprung), sowie zyklische Befeuchtung und Trocknung.
- Hochfeuchter Bereich ("überhygroskopische Feuchteretention"): Saugen (Wasseraufsaugexperiment), Weiterverteilen (Wasseraufsaugexperiment abbrechen und beobachten, wie die Feuchte sich im Material umverteilt), Trocknen.

Es zeigt sich, dass trotz sehr genauer Vorgehensweise eine ganz erhebliche Abweichung zwischen der Messung und der Nachrechnung mit der Software Delphin 5 (Nicolai et al., 2008) vorliegt. Scheffler (2008, Kap. 7.3.3) schliesst Messfehler dabei weitgehend aus. Damit ist zu folgern, dass das mittlerweile etablierte Standardmodell (prEN 15026, 2006) die Realität noch nicht hinreichend wiedergibt.

Eine Hauptursache für die Probleme ist die sogenannte „Hysteresis“: Feuchtespeicherung und Feuchteleitung sind nicht einfach abhängig von Temperatur und Feuchtegehalt, wie nach dem Standardmodell angenommen. Sie hängen von dem Verlauf und der Geschwindigkeit von Befeuchtung und Trocknung ab.

Diese Arbeit zielt auf eine physikalische Beschreibung des Hysteresis-Effektes, welche für vielfältige Materialien gültig ist, und welche eine genauere Berechnung des Wärme- und Feuchteverhaltens ermöglicht.

## 1.4. Grundbegriffe und Grundideen

In diesem Abschnitt wird ein einleitender Überblick gegeben über die Feuchtespeicherung, deren thermodynamische Beschreibung, sowie die sich ergebenden Ansätze zur Beschreibung der Hysteresis.

Allgemein stellt man sich vor, dass die Feuchte im porösen Medium durch Oberflächenadsorption und Kapillarkondensation gespeichert wird, siehe Abbildung 1. Bei hydrophilen (wasseranziehenden

<sup>7</sup> IPM = „Instantaneous Profile Method“

den) Materialien geschieht dies bereits bei relativen Luftfeuchten  $< 100\%$  RH. Die Wasseranziehung ist besonders stark an den Oberflächen und in kleinen Poren, daher findet die Kondensation dort zuerst statt. Bei wachsender Luftfeuchte werden sukzessive die grösseren Poren gefüllt; es gibt immer einen eindeutigen Gleichgewichtszustand in Abhängigkeit der Randbedingungen (Luftfeuchte, Temperatur, Luftdruck). Diese Vorstellung geht zurück bis auf Thomson (1871) und Langmuir (1916).

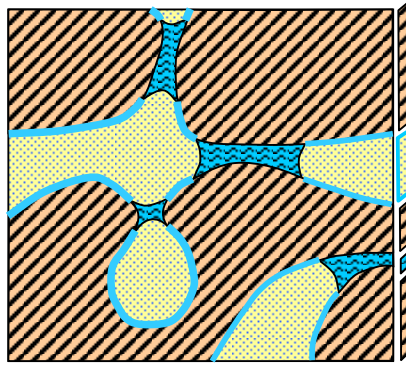


Abbildung 1. Elementarvolumen (*REV*) innerhalb eines porösen Körpers. Dargestellt sind die Feststoffmatrix, der gasförmige Porenraum mit Luft und Wasserdampf, oberflächenadsorbiertes und kapillarkondensiertes Wasser.

Die Abbildung 2 soll einen Eindruck von der Fülle unterschiedlicher Feuchtesorptionsmechanismen im realen Material geben. Bei einigen nimmt das System einen eindeutigen Gleichgewichtszustand an. Bei den anderen kann das System vom Gleichgewichts-Feuchtegehalt abweichen. Auch der Feuchtetransport zwischen den Volumenelementen ist dargestellt. Details folgen weiter unten. Gleichgewichts- bzw. Nichtgleichgewichtsbedingungen müssen mit Bezug auf die Grösse der betrachteten Systeme und mit Bezug auf die betrachteten Zeitkonstanten definiert werden.

Für eine orts- und zeitaufgelöste numerische Rechnung kann man sich beispielsweise vorstellen, dass die Grösse des Volumenelementes in Abbildung 1 und 2 etwa  $1\text{ mm}^3$  oder mehr beträgt. Randbedingungen (Klimawerte) sind in der Regel stündlich gegeben und ein typisches Gesamtzeitintervall für die Berechnung beträgt ein oder mehrere Jahreszyklen. Ein lokales Gleichgewicht, wie es das Standardmodell zum Wärme- und Feuchtetransport (prEN 15026, 2006) annimmt, liegt also offensichtlich vor, wenn ein ca.  $1\text{ mm}^3$  grosses System bei stündlich schwankender Randbedingung genug Zeit hat, sich innerlich vollständig auszugleichen. Ist dies nicht der Fall, dann können aus verschiedenen Gründen Ungleichgewichte vorliegen:

1. Dynamische Prozesse: Bei stark und schnell wechselnden Randbedingungen kommt es natürlich zu Ungleichgewichten. (Praktisches Beispiel: Schlagregen.)
2. Langsame Ausgleichsprozesse: Im ungünstigen Fall können auch langsame Ausgleichsprozesse eine Rolle spielen, welche sich über einen längeren Zeitraum hinziehen. (Praktische Beispiele: Verzögerung der Trocknung von Einbaufeuchte bei einem Neubau oder nach einer Flut. Umgekehrtes Beispiel: Verzögerung der Befeuchtung bei einem Wasseraufsaugexperiment aufgrund von eingeschlossener Luft.)
3. Metastabile Zustände: Das System kommt scheinbar ins Gleichgewicht und ändert seinen Zustand (Temperatur, Feuchtegehalt) bei konstanter Randbedingung nicht mehr, selbst wenn man lange wartet. Variiert man jedoch die Randbedingung, dann wird der Zustand instabil. (Praktisches Beispiel: Trocknet man eine nasse Konstruktion zusätzlich mit einem Heiztrockner, dann kann man auch noch Feuchte entfernen, welche im Material „festhängt“.)

Schliesslich sei noch angemerkt, dass man anstelle des „lokalen“ (Un-)Gleichgewichtes auch das



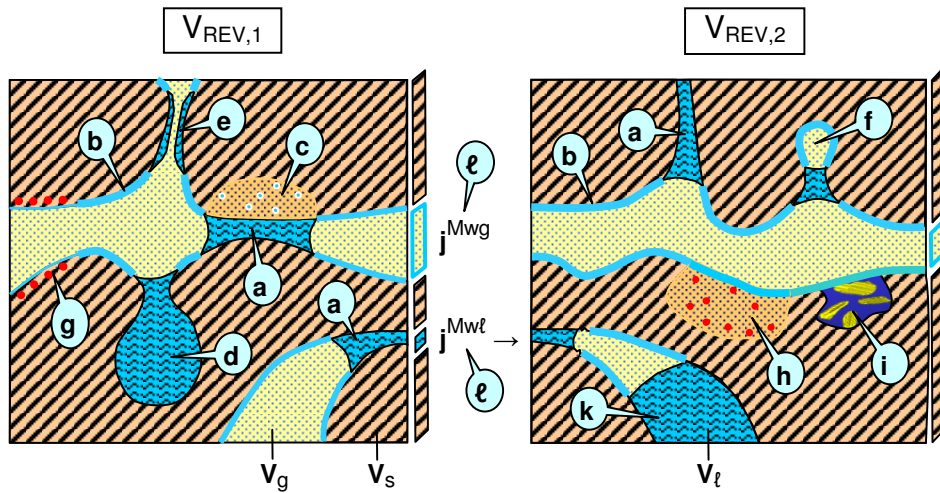


Abbildung 2. Zwei repräsentative Elementarvolumina (REV) innerhalb eines porösen Körpers. Dargestellt sind die jeweiligen Volumina  $V_{REV}$  und  $V_l$  (Flüssig- bzw. Kondensatvolumen),  $V_g$  (Gasvolumen) und  $V_s$  (Feststoffmatrixvolumen). Zwischen den Volumina findet der Austausch von Wasser als Dampftransport ( $j^{Mwg}$ ) und Flüssigtransport ( $j^{Mwl}$ ) statt. Im Porenraum finden unterschiedliche Arten der Feuchtesorption statt (siehe Text).

(Un-)Gleichgewicht des Gesamtsystems bestehend aus mehreren Volumenelementen (Abbildung 2) betrachten kann. Bei sehr grossen Leitfähigkeiten werden Temperatur- und Feuchtedifferenzen durch die Transportströme schnell ausgeglichen und das System befindet sich stets dicht am Gleichgewicht.<sup>8</sup> Bei den geringeren Leitfähigkeiten, welche in der Praxis zumeist vorliegen, kommt es zu merklichen Temperatur- und Feuchtedifferenzen und zu einer verzögerten Verteilung von Wärme und Feuchte; das System ist im inneren Ungleichgewicht.

Der Begriff „Hysteresis“ wurde von J.A.Ewing bei der Erforschung des Magnetismus eingeführt (Ewing, 1881, S.22):

cyclical curves have been obtained, showing the relation of polarisation to torsion ... these curves exhibit in a striking manner a persistence of the previous state ... the curves are irreversible and include a wide area between them. The change of polarisation lags behind the change of torsion. To this action ... the author now gives the name *Hysterēsis* (ὕστερης, from ὑστερέω, to be behind).

Hysteresis ist also die zeitlich verzögerte Reaktion einer Systemgrösse (im Beispiel: Polarisierung) auf eine einwirkende Ursache bzw. Randbedingung (im Beispiel: Torsion). Trägt man die Systemgrösse über der Randbedingung auf, so ergeben sich „irreversible“, d.h. nicht eindeutige Kurven. Im hier vorliegenden Fall ist die Hysteresis die verzögerte Reaktion von Wärme- und Feuchtegehalt auf die Randbedingungen Temperatur und relative Luftfeuchte. Im engeren Sinne ist nur die lokale Hysteresis gemeint.

Schliesslich kann noch unterschieden werden zwischen einer „zeitabhängigen Hysteresis“ aufgrund der dynamischen Prozesse und der langsamen Ausgleichsprozesse, sowie einer „zeitabhängigen Hysteresis“ aufgrund der metastabilen Zustände.<sup>9</sup>

8 Ein scheinbares Gegenbeispiel: Wenn an dem betrachteten System eine konstante Temperaturdifferenz anliegt und sich schnell ein stationärer Wärmestrom einstellt, dann gibt es zwar keinen verzögerten Abbau eines Ungleichgewichtes im System. Dafür gibt es allerdings den verzögerten Abbau eines Ungleichgewichtes zwischen den angrenzenden Systemen, welche für die Aufrechterhaltung der Temperaturdifferenz verantwortlich sind.

9 Everett und Whitton (1952, S.750) definieren in ihrem klassischen Artikel Systeme, welche bei hinreichend langsamer

Die zeitunabhängige Hystereseis kann als ein Sonderfall der zeitabhängigen Hystereseis angesehen werden: Die Verzögerungszeit ist unendlich lang und das System verbleibt in seinem metastabilen Zustand.

Die Ungleichgewichtsfeuchte im Material führt nicht nur zu einer Hystereseis der Feuchtespeicherung, sondern auch zu einer Hystereseis der Feuchteleitfähigkeit. Glücklicherweise ist es möglich, das lokale Feuchtespeicherverhalten zunächst unabhängig vom Feuchteleitfähigkeitsverhalten zu untersuchen.<sup>10</sup>

Die nachfolgende Aufstellung bezieht sich nochmals auf Abbildung 2 und listet die dargestellten unterschiedlichen Mechanismen von Feuchtespeicherung und -transport auf. (Sie werden in Kapitel 3.1 ausführlich erklärt.)

*Gleichgewichts-Feuchtesorption:*

- Kapillarkondensation (aufgrund von Oberflächenspannungseffekten): Wasser kondensiert zuerst in kleinen, dann in grösseren Poren (a)
- Physisorption: Wasser kondensiert an hydrophilen Materialoberflächen (b)
- Feuchteabsorption im Materialvolumen, nichthysteretische Kondensation in Mikroporen (c)

*Hysteretische Feuchtesorption (zeitabhängig und zeitunabhängig):*

- Wassereinschluss, sog. Tintenflascheneffekt (d)
- Verzögerte Kondensation in beidseits offenen Poren (e)
- Lufteinschluss (Umkehrereffekt des Wassereinschlusses (f))
- Chemische Bindung an der Materialoberfläche: Chemisorption, Hydratation, Hydroxylierung (g)
- Hysteretische Absorption im Materialvolumen, Mikroporensorption, Chemische Reaktion, Phasenübergang in Hydratphase (h)
- Sorption in nicht-inerter Porenstruktur, z.B. Ton, Zement, amorphe Zellulose (i)
- Verzögerte Umlagerung von Wasser aus den grossen Poren in die kleinen Poren (k)

*Feuchtetransport (hysteretisch bzw. nichthysteretisch):*

- Feuchtetransport zwischen den repräsentativen Volumina ( $\ell$ ), mit bzw. ohne ausgeprägte Gradienten von chemischem Potential, Dampfdruck, Kapillardruck

Man kann das Feuchtesorptionsverhalten zunächst auf allgemeine Weise qualitativ beschreiben. So ist die Menge der sorbierten Feuchte grundsätzlich eine monoton wachsende Funktion der angelegten relativen Luftfeuchte bzw. des umgebenden Dampfdrucks.<sup>11</sup> Bei sehr kleiner relativer

Änderung der Randbedingungen einen eindeutigen Gleichgewichtszustand einnehmen, als nichthysteretisch. Falls die Systeme ein „stabilen, reproduzierbaren“, jedoch nicht eindeutigen Zustand einnehmen, nennen sie das „Hystereseis“ (In dieser Arbeit: „zeitunabhängige Hystereseis“.) Falls die Systeme keinen stabilen Zustand einnehmen, sprechen Everett et al. von „Metastabilität“ oder „Übersättigung“. (In dieser Arbeit: „zeitabhängige Hystereseis“.)

- 10 Umgekehrt geht dies nicht: Für die Bestimmung der Feuchteleitfähigkeit braucht man ein korrektes Modell der Feuchtespeicherung, weil die Leitfähigkeit in enger Beziehung zum Feuchtegehalt des Materials steht. Genauer verhält es sich wie folgt: Modelle, welche die Diffusivität  $D$  als Feuchteleitfähigkeitsparameter verwenden, enthalten in der Feuchtetransportgleichung nicht explizit die Feuchtespeicherfunktion (Scheffler, 2008, S.32, Gl.2.18). Eine Hystereseis der Feuchtespeicherung führt dann allerdings zu einer Hystereseis der feuchtegehaltsabhängigen Diffusivität. Modelle, welche die Konduktivität  $K$  als Leitfähigkeitsparameter verwenden, brauchen eine explizite Feuchtespeicherfunktion. Über diese wird auch die Hystereseis berücksichtigt. Die Abhängigkeit der Konduktivität von dem Feuchtegehalt kann in erster Näherung als nichthysteretisch angesehen werden (Scheffler, 2008, S.31).
- 11 Anschaulich ist das monotone Wachstum der Feuchtespeicherung mit der relativen Luftfeuchte natürlich einleuchtend. Für einen Beweis muss man sich mit dem theoretischen Hintergrund beschäftigen, der in dieser Arbeit in Kapitel 2 dargestellt wird. Dann folgt das monotone Wachstum nach Callen (1985, Kap. 8.2-8.3) aus thermodynamischen Stabilitätskriterien. Die Feuchtespeicherkapazität, z.B. in der Form  $\partial M_{wl} / \partial p_{wg}$  ist eine kapazitive Grösse, ähnlich wie die Wärmekapazität oder die Kompressibilität oder der Wärmeausdehnungskoeffizient. Allgemein ist eine kapazitive Grösse die Ableitung einer extensiven Grösse  $X$  nach einer intensiven Grösse  $P$ , geschrieben:  $\partial X / \partial P$ . Gelangt das System in ein lokales Gleichgewicht, so ergibt sich das Minimum eines zugehörigen Potentials  $\Phi$  gemäss  $\partial^2 \Phi / \partial P^2 > 0$ . Für  $\partial \Phi / \partial X = P$  ergibt sich dann  $\partial P / \partial X > 0$ , oder:  $\partial X / \partial P > 0$ . Die Funktion  $X(P)$  ist also monoton steigend, solange sich das System immer in stabilen oder metastabilen Zuständen mit  $\partial^2 \Phi / \partial P^2 > 0$  befindet. Hängt

Luftfeuchte (knapp oberhalb von 0% RH) verläuft die Sorption oftmals steil, weil es im „hydrophilen“ Material verschiedene Feuchtesorptionsmechanismen mit hoher Bindungsenergie gibt. Für höhere relative Luftfeuchten kann die Feuchte in den grösseren Materialporen kondensieren; ab ca. 80% RH steigt die Feuchte zunehmend steil an. Erreicht die Luftfeuchte schliesslich der Sättigungsfeuchte (100% RH), so sind die Poren wassergesättigt und die Feuchte erreicht einen maximalen Sättigungswert.

Die Hysteresis wirkt sich dahingehend aus, dass es bei der Adsorption (Feuchtaufnahme des anfangs trockenen Materials) zu einer Verzögerung kommt; das Material enthält also weniger Feuchte als im Gleichgewichtszustand. Bei der Desorption (Feuchteabgabe des anfangs nassen Materials) kann es ebenfalls zu einer Verzögerung kommen. Es bildet sich dann eine Hysteresis-Schleife: Bei gleicher relativer Luftfeuchte liegt die Desorptionsfeuchte oberhalb von der Adsorptionsfeuchte. Die Feuchtesorptionsfunktionen für ein typisches hydrophiles poröses Material mit Hysteresis sind in Abbildung 3 schematisch dargestellt.

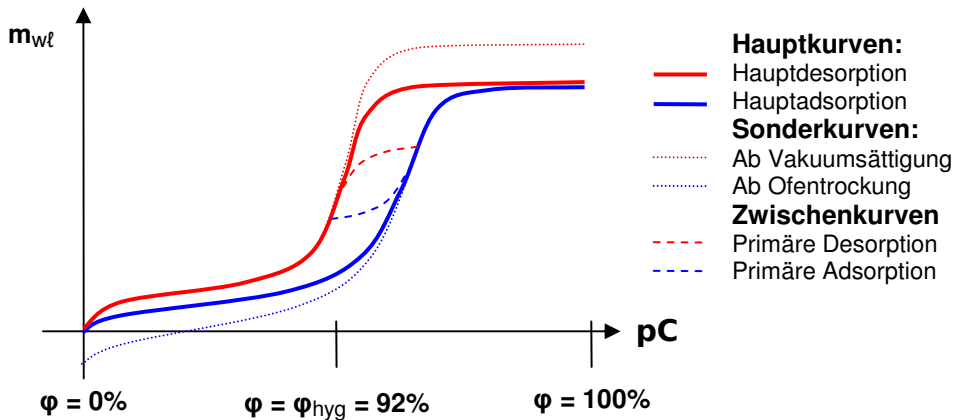


Abbildung 3. Sorptionsisothermen  $m_{wl}(\varphi)$  für ein typisches hydrophiles Material mit Hysteresis (schematisch). Vertikal aufgetragen ist der Feuchtegehalt  $m_{wl}$  (Wassermasse / Trockenmasse des Materials), horizontal aufgetragen ist der logarithmische Kapillardruck  $pC$ . Ferner sind markante Werte der zugehörigen relativen Luftfeuchte  $\varphi(pC)$  angegeben.

Man sieht, dass zu einer bestimmten relativen Luftfeuchte  $\varphi$  mehrere Feuchtegehalte  $m_{wl}$  gehören, welche auf unterschiedlichen Sorptionskurven liegen. Zwischen Hauptadsorption und Hauptdesorption ist die beschriebene Hysteresis-Schleife zu sehen. Bricht man die Adsorption (d.h. die Erhöhung der relativen Luftfeuchte) noch vor Erreichen des Maximalwertes ab und startet unmittelbar eine Desorption (d.h. man senkt die relative Luftfeuchte wieder), so erhält man eine „primäre Desorptionszwischenkurve“. In ähnlicher Weise erhält man auch „primäre Adsorptionszwischenkurven.“ Die primären Kurven zweigen von den Hauptkurven ab. Sogenannte „sekundäre“ Kurven erhält man durch Abzweigung von den primären Kurven. „Tertiäre“ Kurven zweigen von den sekundären Kurven ab usw.

Startet man die Adsorption vom ofengetrockneten Zustand des Materials, dann liegt die sich ergebende Sorptionskurve noch unterhalb von der Hauptadsorptionskurve. (Diese Kurve ist besonders wichtig, weil sie oftmals die gemessene Adsorptionskurve darstellt.) Die Kurven, welche das Feuchteverhalten unter normalen Klimabedingungen beschreiben, sind jedoch die Hauptadsorptionskurve und die Hauptdesorptionskurve, sowie die Zwischenkurven. Diese müssen (und das ist das Anwendungsziel der Promotion) aus den Materialeigenschaften, insbesondere den gemessenen Sorptionskurven, berechenbar sein.

das Potential von mehreren extensiven Grössen  $\{X_j\}$  ab, dann kann die Argumentation entsprechend verallgemeinert werden, wobei jedoch auch gemischte Ableitungen  $\partial^2 \Phi / \partial X_i \partial X_j$  betrachtet werden müssen.

Um genauere Aussagen über das Sorptionsverhalten des Systems zu machen, muss man die zuvor dargestellten konkreten Sorptionsmechanismen betrachten. Man kann dann aus charakteristischen Materialeigenschaften (z.B. Porengrößenverteilung, innere Oberfläche, Bindungsenergie in Mikroporen, Volumenanteil von Tintenflaschenporen, chemische Bindungsenergie, Topologie des Porennetzwerkes etc.) die Sorptionskurven im Modell vorhersagen. Umgekehrt kann man auch aus dem charakteristischen Aussehen der gemessenen Sorptionskurven auf die Materialeigenschaften und Sorptionsmechanismen Rückschlüsse ziehen (Gregg, Sing, 1982), (Sing et al., 1985).

Eine Möglichkeit, die unterschiedlichen Sorptionsmechanismen in einer einheitlichen physikalischen Beschreibung darzustellen, bietet schliesslich der thermodynamische Ansatz. Dieser stellt eine Zwischenstufe zwischen der genauen mikrophysikalischen Betrachtung und der einfachen qualitativen Betrachtung dar (Funk, Ghazi-Wakili, 2008). Die genauen mikrophysikalischen Strukturen innerhalb des REV werden durch einen Satz unabhängiger kontinuierlicher Zustandsgrößen ersetzt (Bear, Bachmat, 1991, S.14ff.) Das Systemverhalten wird durch den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik beschrieben: Die Entropie des Gesamtsystems (in diesem Fall das REV und seine Umgebung) strebt einem Maximum zu. Bei nichthysteretischen Prozessen (sowohl Feuchtespeicherung als auch Transport) reagiert das System so schnell, dass es sich stets im Maximum befindet, bei nichthysteretischen Prozessen kommt es zu einer verzögerten Reaktion, welche mit einem Anwachsen der Gesamtentropie (= „irreversible Entropieproduktion“) verbunden ist.<sup>12</sup>

Bei den thermodynamischen Grundlagen stützt sich diese Arbeit auf das Lehrbuch von Callen (1985). Das Extremalprinzip für System und Umgebung kann ersetzt werden durch ein Extremalprinzip für das System alleine. In diesem Fall ist die Entropie durch ein geeignetes thermodynamisches Potential zu ersetzen. Das Aussehen des thermodynamischen Potentials ist abhängig von den Austauschprozessen mit der Umgebung, sowie auch von den Systemgrenzen. Bekannt ist hier z.B. die Gibbs-Energie für ein System mit konstanter Teilchenzahl im Druck- und Temperaturgleichgewicht mit der Umgebung.

In dieser Arbeit soll ein allgemeines *thermodynamisches Kondensationspotential*  $\Phi_{TD,\ell}$  abgeleitet werden. Als System wird dabei die Phase des kondensierten Wassers einschliesslich ihrer Wechselwirkung mit dem Porensystem betrachtet. Es besteht ein Druck- und Temperaturgleichgewicht mit der Umgebung. Darüberhinaus kommt es zum Austausch von Wasser(dampf) mit der Umgebung. Dieser Prozess soll als hysteretischer Nichtgleichgewichtsprozess aufgefasst werden.)

Aus dem Maximumprinzip für die Entropie leitet sich für die meisten thermodynamischen Potentiale ein Minimumprinzip ab, darunter auch für das in dieser Arbeit berechnete Kondensationspotential.<sup>13</sup> Daraus ergibt sich dann die Dynamik des Systemverhaltens; siehe Abbildung 4. Mit dem Kondensationspotential lassen sich die unterschiedlichen Formen der Hysteresis erklären:

- Ein nichthysteretisches System befindet sich stets im Gleichgewicht bzw. im globalen Potentialminimum bzw. im stabilen Zustand (S).
- Ein zeitunabhängig hysteretisches System kann sich sowohl im globalen Minimum (S) als auch in lokalen Minima bzw. metastabilen Zuständen (M) befinden.
- Zur Beschreibung der zeitabhängigen Hysteresis sind zwei Formen zeitabhängiger Veränderung des Systems denkbar.
  - Das System befindet sich in einem instabilen Zustand (I) und bewegt sich den Abhang des thermodynamischen Potentials hinunter.<sup>14</sup>

12 Bei Gleichgewichtsprozessen (= „quasistatischen“ Prozessen) gibt es eine konstante Gesamtentropie. Treibende Kraft ist zwar auch hier eine irreversible Entropieproduktion, allerdings ist diese vernachlässigbar klein.

13 Bei direkt aus der Entropie abgeleiteten Potentialen, sog. „Massieu-Funktionen“, ergeben sich Maximumprinzipien, wie bei der Entropie selbst (Callen, 1985, S. 179.) Andererseits lässt sich aus dem Entropiemaximumprinzip ein Energieminimumprinzip ableiten (Callen, 1985, S.132). Bei den bekannten, aus der Energie abgeleiteten Potentialen, z.B. Freie Energie, Enthalpie usw. ergeben sich dann ebenfalls Minimumprinzipien.

14 Der instabile Zustand I sollte nicht mit dem labilen Zustand (= „aktivierter Zustand“) verwechselt werden, bei welchem sich das System auf dem Scheitelpunkt der Barriere befindet

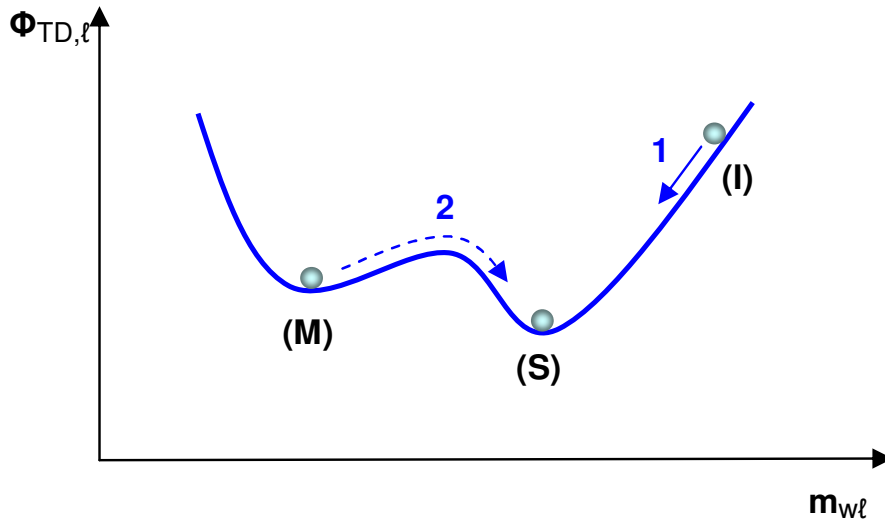


Abbildung 4. Thermodynamisches Kondensationspotential  $\Phi_{TD,\ell}$ , in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt  $m_{w\ell}$  (kondensierte Wassermasse / Trockenmasse des Materials) bei festen Randbedingungen. Drei Systemzustände sind eingezeichnet: Metastabil (M), Stabil (S), Instabil (I), sowie zwei dynamische Prozesse (1), (2), nach welchen sich der Zustand in Richtung des Potentialminimums bewegt.

- Aufgrund thermischer Fluktuation überwindet das System nach einer gewissen Verzögerungszeit die Potentialbarriere und bewegt sich vom metastabilen in den stabilen Zustand.<sup>15</sup>

Die Sorptionskurven in Abbildung 3 stellen meistens die zeitunabhängige Hysterese dar, weil bei der Bestimmung des Wertepaares  $(m_{w\ell}, \varphi)$  bis zur Zeitkonstanz des Feuchtegehaltes gewartet wird. Das Festhängen in den metastabilen Zuständen ist letztendlich für die uneindeutigen Sorptionsisothermen verantwortlich. Wenn die zeitabhängige Hysterese mit dynamischen Prozessen oder langsamen Ausgleichsprozessen hinzukommt dann liegen die unterschiedlichen Sorptionskurven noch weiter auseinander.

Springt das System bei der Änderung der Randbedingungen von einem Potentialminimum in ein anderes, so entspricht dies einer diskontinuierlichen Änderung des Systemzustandes. Bestimmte extensive Zustandsgrößen (Energie, Entropie, Volumen, Teilchenzahl usw.) machen Sprünge. Kapazitive Größen (Änderungen von extensiven Zustandsgrößen nach Randbedingungen, z.B. Wärmekapazität, Kompressibilität, aber auch: Feuchtespeicherkapazität  $dm_{w\ell}/d\varphi$ ) werden unendlich. Dies ist charakteristisch für einen Phasenübergang 1. Art (Atkins, 2006, S.140).

Der wohl bekannteste Phasenübergang 1. Art ist die Kondensation bzw. Verdampfung von Wasser. Diese ist auch schon ohne die Gegenwart eines porösen Mediums ein hysteretischer Vorgang, vgl. den aus der Chemie bekannten Siedeverzug oder den aus der Meteorologie (Wolkenbildung) bekannten Kondensationsverzögerung. Auch in der Teilchenphysik sind diese Effekte bekannt (Blasen-kammer, Nebelkammer.)

<sup>15</sup> Ein weiteres Detail: Wird die Potentialbarriere ohne Verzögerung überwunden, dann findet der Übergang sofort statt, wenn stabile Minimum auch nur ein wenig tiefer liegt als das metastabile. Man kann zeigen, dass in diesem Fall kaum Entropie produziert wird. Bei einem verzögerten Prozess springt das System von einem höher gelegenen Potentialminimum in ein tiefer gelegenes Potentialminimum. In diesem Fall ist die Überwindung der Potentialbarriere hysteretisch und es wird auch Entropie erzeugt.



Das poröse Medium interagiert mit dem kondensierten Wasser, indem es (z.B. über Oberflächenwechselwirkungseffekte) dessen Energie und ggf. auch Entropie verändert. Dadurch ändert sich auch die Form des thermodynamischen Potentials.

Die Differenz zwischen der Energie des im porösen Mediums kondensierten Wassers und der Energie einer gleichen Menge freien Wassers (bei gleichem Druck und Temperatur) wird in dieser Arbeit *Porenwechselwirkungsenergie*  $\Delta U_{\text{pores,wl}}$  genannt.

In unterschiedlichen Regionen des porösen Mediums, sogenannten „Domänen“, kann es wie zuvor dargestellt zu unterschiedlichen Sorptionsmechanismen kommen. Oder es kommt zu unterschiedlich starken Wechselwirkungen. Beispielsweise ist in kleinen Poren die hydrophile Oberflächenbindungsenergie stärker als in grossen Poren. Die unterschiedlichen Regionen sind demnach auch durch unterschiedliche thermodynamische Potentiale gekennzeichnet.

An dieser Stelle vollzieht sich der Übergang zur sogenannten Domänentheorie (Everett, et al., 1952, 1954a/b, 1955), (Poulovassilis, 1962), (Mualem, 1974), (Peralta, 1995a/b). Die Domänen (= Regionen) werden nach ihrem Feuchtespeicherverhalten klassifiziert und die gesamte Feuchtespeicherung ergibt sich aus der Summe aller Domänengruppen. Im einfachsten Fall der „elementaren“, „unabhängigen“ Domänen wird angenommen, dass sich jede Domäne bei einer Luftfeuchte  $\varphi_{1 \rightarrow 2}$  befüllt und bei einer anderen Feuchte  $\varphi_{2 \rightarrow 1}$  entleert. Die physikalische Voraussetzung hierfür ist ein Doppelmuldenpotential, wie in Abb. 4 dargestellt, wobei das eine Minimum dem leeren, das andere dem wassergefüllten Zustand entsprechen muss.<sup>16</sup> Bei unabhängigen Domänen ist die Luftfeuchte durch die äußere Randbedingung gegeben, Netzwerkeffekte sind ausgeschlossen. Das Domänenmodell ist ein sehr guter Kompromiss zwischen allgemeiner physikalischer Gültigkeit und Einfachheit.

Die hier vorgelegte Arbeit wird eine allgemeine Ableitung für das thermodynamische Kondensationspotential geben. Das Kondensationspotential wird für die freie Flüssigkeit und für unterschiedliche Sorptionsmechanismen an Beispielen berechnet werden. Es werden dann eigene Messungen von Sorptionskurven (Hauptkurven und primären Zwischenkurven) der unterschiedlichen Materialien verwendet, um das Domänenmodell aus der Literatur zu parametrisieren. Aus dem Domänenmodell wird dann das hysteretische Kondensationspotential der gemessenen Materialien konkret und unabhängig vom Sorptionsmechanismus bestimmt.

An die vom Domänenmodell vorhergesagten Kurven wird schliesslich ein Steigungsmodell angepasst werden, mit welchem die Haupt- und Zwischenkurven auf einfache Weise anwendungsorientiert numerisch berechnet werden können. Schliesslich werden Messungen und Lösungsansätze für das Problem der zeitabhängigen Hysteresis vorgestellt.

## 1.5. Literaturhintergrund

Die Grundlagen dieser Promotion umfassen die folgenden Gebiete:

- Gekoppelter Energie- und Stofftransport in porösen Medien
- Grundlagen der Thermodynamik eines Multiphasensystems
- Thermisch-hygrische Materialeigenschaften von porösen Materialien / Baustoffen
- (Feuchte-)Sorptions in porösen Materialien
- Modelle zur Hysteresis der Sorption

Zu allen genannten Gebieten gibt es natürlich bereits eine umfangreiche Literatur. Es sei im Folgenden dargestellt, welche allgemeinen Literaturquellen verwendet wurden.

Einen allgemeinen Überblick über den gekoppelten Stofftransport in porösen Medien bieten Bear und Bachmat (1991). Für diese Arbeit wurde zugrundegelegt: Grunewald (1997) mit der Herleitung des räumlichen Wärme-, Feuchte-, Luft- und Salztransportes. Hassanizadeh und Gray (1990,

<sup>16</sup> Damit der leere und der wassergefüllte Zustand konstante Werte haben, wie für die „elementare“ Domäne gefordert, darf sich die horizontale Lage der Minima nicht mit der angelegten Luftfeuchte ändern.

1991) mit der Wechselwirkung zwischen 3-dimensionalen Phasen und 2-dimensionalen Oberflächensystemen. Rouquerol et al. (1999, Kap.2) mit der Thermodynamik des Sorptionsprozesses.

Die thermodynamischen Grundlagen kann man natürlich einem beliebigen Lehrbuch entnehmen; verwendet wurden u.a. Reif (1987), Baehr (2002). Als am besten geeignet erwies sich Callen (1985), weil hier auf einer allgemeinen Charakterisierung von Systemen durch beliebige extensive Zustandsgrößen  $X$  (anstelle von Energie, Teilchenzahlen usw.) aufgebaut wird. Mit diesem Formalismus war es in dieser Arbeit möglich, die Oberflächen- bzw. Porenwechselwirkungseffekte in die Kondensatphase mit einzubeziehen, welche dann kein physikalisches Ensemble mehr darstellt.<sup>17</sup>

Einen aktuellen umfassenden Überblick über die Sorption in porösen Materialien mit detaillierten Referenzen auf die Literatur gibt das Buch von Rouquerol, Rouquerol und Sing (1999). Eine kompakte und umfassende Übersichtsdarstellung wird in der Präsentation von Röhl-Kuhn und Klobes (2004) gegeben.

Für die thermisch-hygrische Materialcharakterisierung im Bereich der Bauphysik, theoretisch und experimentell, mit detaillierten Referenzen auf die aktuelle Literatur, ist der Überblick in Scheffler (2008, p.17-82) zu empfehlen. Die Messung von Feuchteprofilen und der Feuchteleitfähigkeit ist bei Plagge (1991) beschrieben.

Insofern die Feuchte Kondensation als chemischer Prozess (genauer: Diffusions-Reaktionsprozess) aufgefasst werden kann, ist auch die physikalische Chemie bedeutsam; hier ist die Standardquelle Atkins (2002, 2006). Eine ebenfalls gute Übersichtsdarstellung zur Chemisorption fand sich im Internet: Tsing Hua University (2006).

Eine klassische Darstellung von Grundideen und Grundbegriffen (Hysteresis, thermodynamisches Extremalpotential, Domänentheorie) findet sich in einer vierteiligen Artikelserie von Everett et al.: „A General Approach to Hysteresis“ (Everett et al., 1952, 1954a/b, 1955).

Zu den mittlerweile entwickelten Hysteresis-Modellen der Feuchtesorption gibt es mindestens drei herausragende Reviews, welche diese Modelle beschreiben und auch evaluieren; dies sind zuerst Jaynes (1984/85) mit vier Modellen, dann Viaene et al. (1994) mit sechs Modellen, schliesslich ein aktueller Review von Pham, Feng und Fredlund (2005) mit 29 Modellen. Die praktische Auswertung einer Messung mit dem besonders genauen Modell unabhängiger Domänen (zurückgehend auf Poulovassilis (1962)) ist besonders gut bei Peralta (1995a,b) beschrieben.

### 1.6. Ergebnisse der Arbeit im Literaturkontext

In der hier vorgelegten Arbeit findet eine vollständige Ableitung und Beschreibung der physikalischen Zusammenhänge statt. Die Literatur wird dabei jeweils in dem Kontext zitiert, in welchem sie benötigt wird. Nachfolgend wird dargestellt, an welchen Stellen die hier vorgelegte Arbeit „neue“<sup>18</sup> Ergebnisse präsentiert und an welchen Stellen aus der Literatur bereits bekannte Ergebnisse wiederholt werden.

- Die *Grundideen zur Thermodynamik der hysteretischen Sorption*, finden sich bereits in Everett et al. (1952), werden hier jedoch konkret für viele unterschiedliche Sorptionssysteme ausgearbeitet. Es wird gezeigt, dass die Theorie elementarer Domänen auf einen grossen Teil dieser Systeme anwendbar ist (nicht nur wie bekannt auf die Systeme mit Tintenflaschenporen). Es werden auch allgemeine Domänen und die Grenzen des Domänenmodells untersucht.

---

17 Ein „physikalisches Ensemble“ ist ein System bestehend aus gleichartigen Untersystemen bzw. Teilchenarten. Es hat die Zustandsgrößen: Volumen, Energie und Teilchenzahl bei mehreren Teilchenarten. Ein „kanonisches“ Ensemble steht im Temperaturgleichgewicht mit der Umgebung (Callen, 1985, Kap. 15 & 16), (Wikipedia, 2008, „Ensemble (Physik)“). Im Unterschied zur homogenen freien Flüssigkeit umfasst die Kondensatphase im porösen Medium Wassermoleküle der Bulk-Flüssigkeit, Moleküle an der Oberfläche, gebundene Moleküle usw. Die Teilchen können also nicht als gleichartig angesehen werden.

18 Unter „neu“ soll hier verstanden werden, dass diese Ergebnisse nicht der Literatur entnommen wurden bzw. dem Autor im Rahmen seiner Literaturrecherche nicht begegnet sind.

- Die *thermodynamische Beschreibung* erweitert die Theorie von Grunewald (1997) um Oberflächeneffekte bzw. Porenwechselwirkung. Dabei bleibt sie jedoch deutlich einfacher als die Theorie von Hassanizadeh und Gray (1990, 1991). Der bei Rouquerol et al. (1999) dargestellte Ansatz, das System der freien Flüssigkeit und das Oberflächensystem zu kombinieren, wird weiter ausgebaut zu einem Kondensatsystem mit beliebiger Porenwechselwirkung.
- Für das *Extremalpotential der Feuchtesorption (Kondensationspotential)* werden in der Literatur unterschiedliche Ansätze gewählt. Meistens werden die Systemgrenzen so gewählt, dass die Teilchenzahl  $N_w$  der Wasserteilchen konstant bleibt. Die Extremalpotentiale sind dann je nach Gleichgewichtsbedingungen: Energie, Freie Energie, Gibbs-Energie oder chemisches Potential (als teilchenspezifische Gibbs-Energie). In dieser Arbeit wird anders als in der Literatur die Kondensatphase alleine als System betrachtet. Das hat den Vorteil, dass die Systembegrenzung einfacher ist und die Gasphase nicht als Teil des Systems betrachtet werden muss. Die Herleitung des Extremalprinzips ist jedoch aufwendiger: Wegen der Hysterese der Feuchtespeicherung ist die Verdampfung/Kondensation ein Nichtgleichgewichtsprozess. Es wird systematisch untersucht, wie man das Extremalpotential eines Systems berechnet, das mit der Umgebung in einem Nichtgleichgewichts-Austauschprozess steht.
- Bei den betrachteten *Feuchtesorptionsmechanismen* wird ausschliesslich auf Literaturquellen zurückgegriffen. Neu ist jedoch die einheitliche Beschreibung aller Sorptionsmechanismen mit einem identischen Satz von Zustandsgrössen und einem identischen Kondensationspotential.
- Die konkrete Berechnung eines hysteretischen Kondensationspotentials aus gemessenen hysteretischen Sorptionskurven der Materialien ist neu. Damit gelingt es erstmals, den physikalischen Grund der Hysterese für reale Materialien zu visualisieren.
- Die *zeitabhängige Hysterese* in Form einer exponentiellen Annäherung an den Gleichgewichtszustand findet sich vielfach in der Literatur, z.B. Time (1998). Die Grundlagen sind durch den Diffusions-Reaktionskinetik gegeben, siehe z.B. das Lehrbuch von Atkins (2002, 2006). In dieser Arbeit wurde ergänzend dargestellt, wie bei den unterschiedlichen Feuchtesorptionsmechanismen die Reaktionspartner jeweils zu interpretieren sind (einzelne Wassermoleküle, Gruppen, Poren etc.)
- Es wurden neue *hygroskopische Messungen* ( $\varphi < 92\% \text{ RH}$ ) durchgeführt und mit den zahlreichen in der Literatur beschriebenen Messungen verglichen. Für den überhygroskopischen Bereich wurden unveröffentlichte Messwerte beige-steuert (Plagge, Scheffler et al.)
- Zur Bestimmung nicht gemessener Sorptionskurven und zur Korrektur der Trocknungseffekte werden *Hysteresis-Modelle* verwendet. Diese sind ebenfalls zahlreich in der Literatur zu finden (sogar schon in vergleichenden Reviews) und müssen nicht neu entwickelt werden. Es wird jedoch für das Modell elementarer unabhängiger Domänen nach Poulouvassilis (1962), Peralta (1995a/b) ein Abschätzverfahren angegeben, wie gross die Abweichung des Modells (in %) vom realen Materialverhalten ist.
- Das praktisch verwendbare endgültige Modell hat analytische Kurven für das Sorptionskurvensystem und ein Steigungsmodell für die Zwischenkurven. Solche Modelle sind aus der Literatur bekannt, siehe z.B. Jaynes (1984-85). Allerdings wird das Modell hier besonders gut validiert, weil das analytische Kurvensystem mit dem Kurvensystem aus Messung + Domänenmodell direkt verglichen wird.
- Neu ist an dem endgültigen Modell, dass zwei Sorptionskurvensysteme für den hygroskopischen und den überhygroskopischen Bereich verwendet werden, sodass man sich die höhere Genauigkeit der Messungen im hygroskopischen Bereich zunutze machen kann.

## 2. Allgemeine Thermodynamik der Feuchtesorption

### 2.1. Kondensation des Wassers im Van-Der-Waals-Modell

Um die in der Einleitung beschriebenen Grundideen am einfachen Fall zu demonstrieren, wird in diesem Abschnitt das Verhalten des Wassers im Van-der-Waals-Modell berechnet. Zuerst wird wie in der Literatur, z.B. Callen (1985, Kap.3), das Wasser als Einkomponentensystem betrachtet und das Kondensationspotential berechnet (Abschnitt 2.1.1) In einem zweiten Abschnitt (2.1.2) wird der zusätzliche Einfluss des Inertgases, d.h. der trockenen Luft, untersucht.

Die Nomenklatur in diesem Kapitel weicht geringfügig von der restlichen Arbeit ab: Die zu den extensiven Grössen ( $U, S, N, V, \dots$ ) gehörigen spezifische Grössen ( $u, s, n, v, \dots$ ) werden wie in der thermodynamischen Literatur auf die Teilchenzahlen (in Mol) bezogen und nicht auf die Massen.

#### 2.1.1. Wasser als einkomponentiges Van-Der-Waals-Fluid

##### 2.1.1.1. Eigenschaften der Van-Der-Waals'schen Zustandsgleichung

Im Van-der-Waals-Modell (Van der Waals, 1873)<sup>19</sup> wird ein homogenes Fluid (flüssig, gasförmig, oder ein Übergangszustand) angenommen. Alle Moleküle befinden sich im gleichen Zustand, es gibt keine Phasentrennung. Es wird der freie Raum (ohne poröses Medium) betrachtet.

Legt man an ein gegebenes Systemvolumen eine langsam wachsende relative Feuchte an, dann kommt es bei dem Erreichen der Sättigungsfeuchte zu einer kollektiven Kondensation in dem betrachteten Volumen. Ausserhalb des porösen Mediums kann der ganze Raum als eine einheitliche „Domäne“ mit identischem Kondensationspotential angesehen werden.

Die bekannte Van-der-Waals-Gleichung lautet (Stoecker, 2004, p. 484), (Callen, 1985, Kap. 3-5):

$$\left[ p + \left( \frac{N}{V} \right)^2 \cdot a_w \right] \cdot (V - N \cdot b_w) = N \cdot R \cdot T \quad (2.1)$$

$p$  ist der Dampfdruck des Fluids,  $N$  ist die Anzahl der Teilchen in Mol,  $R = k \cdot N_{avogadro}$  ist die universale Gaskonstante.  $a_w$  und  $b_w$  sind Van-der-Waals-Konstanten (siehe unten.)

Im Einkomponentensystem ist weiterhin der Wasserdruck gleich dem Gesamtdruck und die Wasserteilchenzahl gleich der Gesamtteilchenzahl

$$\begin{aligned} p &= p_w \\ N &= N_w \end{aligned}$$

Gegenüber der Theorie des idealen Gases werden zusätzlich zwei Effekte berücksichtigt. Zum einen ist dies das Kovolumen: Der für die Teilchenbewegung zur Verfügung stehende Raum verkleinert sich aufgrund des Eigenvolumens der Teilchen. Der Parameter  $b_w$  entspricht grössenordnungsmässig dem Eigenvolumen von einem Mol Teilchen. Der zweite Effekt, quantifiziert durch den Parameter  $a_w$ , betrifft eine Veränderung des Druckes. Der thermodynamische Druck

<sup>19</sup> Van der Waals erhielt „für seine Arbeiten zur Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten“ im Jahr 1910 den Nobelpreis. ([http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1910/](http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1910/))

$$p \equiv \partial U(S, V, N) / \partial V$$

ist der Impulsübertrag der Teilchen an die Oberfläche des Systemvolumens, z.B. an eine gedachte Wand. Das Fluid bekommt eine Oberflächenspannung wegen seiner Kohäsionsenergie, d.h. der nach aussen auf eine Wand ausgeübte Druck ist infolge der intermolekularen Anziehungskräfte kleiner. Die Druckdifferenz zwischen dem grösseren Druck innerhalb der Flüssigkeit und dem kleineren Druck  $p_w$  an der Oberfläche ist der sogenannte Binnendruck  $a_w/V^2$ . Der Parameter  $a_w$  ist daher proportional zum Binnendruck. Desweiteren ist er proportional zur Bindungs- bzw. Kohäsionsenergie der Teilchen. Eine genauere, molekularkinetische Deutung findet sich z.B. in Gerthsen et al. (2002, Kap. 5.6.5)

### 2.1.1.2. Darstellung der Van-Der-Waals'schen Zustandsgleichung

Folgende Van-der-Waals-Konstanten (Stoecker, S.587), (Callen, 1985, S.77) werden für das Van-der-Waals-Modell von Wasser verwendet:

$$\begin{aligned} H_2O : \quad a_w [\text{Pa m}^6] &= 0.544 \\ b_w [1 \times 10^{-6} \text{ m}^3] &= 30.5 \\ c_w [---] &= 3.1 \end{aligned} \quad (2.2)$$

Die Van-Der-Waals-Gleichung kann umgeformt werden, um die bekannte Druck-Volumenkurve zu erhalten:

$$p(V, T) = \frac{N \cdot R \cdot T}{V - N \cdot b_w} - a_w \cdot \frac{N^2}{V^2} \quad (2.3)$$

Es werden nun die folgenden repräsentativen Temperaturen des Wassers untersucht: Schmelztemperatur (0°C), Referenztemperatur (hier 20°C), Temperatur des Siedepunktes (100°C), die kritische Temperatur, an welcher die Phasengrenze flüssig-fest im Phasendiagramm verschwindet (374°C), sowie eine beliebige Temperatur deutlich oberhalb der kritischen Temperatur (hier ca. 700°C).

$$\begin{aligned} T_{\text{melt}} &= 273 \text{ K}, & T_{\text{ref}} &= 293 \text{ K}, & T_{\text{boil}} &= 373 \text{ K}, \\ T_{\text{crit}} &= 647 \text{ K}, & T_{\text{high}} &= 1000 \text{ K} \end{aligned} \quad (2.4)$$

Dann ergibt sich eine Funktionsdarstellung, wie in Figur 5 gezeigt. Bei der Referenztemperatur liegt das Minimum der Kurve auf der Volumenachse etwas oberhalb des Molvolumens des kondensierten Wassers:

$$V_{\text{mol,wel}} = 18 \text{ mL} = 18 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \quad (2.5)$$

Verkleinert man isotherm das Volumen der gegebenen Wassermenge, von grossen Volumina her kommend, so nimmt der Druck zunächst zu. Bei Erreichen von etwa  $10 \cdot 18 \text{ mL}$  nimmt der Druck plötzlich ab und die Kompressibilität  $(-dV)/dp$  wird negativ. Das Gas kollabiert und es findet eine schlagartige Kondensation ein. Weiter ausserhalb des Kondensationsbereiches, im Bereich grosser Volumina ergibt sich das Verhalten eines idealen Gases. Die ebenfalls dargestellte Kurve des idealen Gases  $p_{w,\text{ideal}}$  hat keinen instabilen Bereich. Desgleichen verschwindet der instabile Bereich auch bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur. Die hier interessierende Zustandsgleichung bei Referenztemperatur  $T = 293 \text{ K} = 20^\circ\text{C}$  ist bereits sehr weit unterhalb des kritischen Punktes mit  $T = 374^\circ\text{C}$ , sodass der instabile Bereich sehr ausgeprägt ist.

Wie sich noch zeigen wird, ist das Auftreten von instabilen Bereichen mit Hysteresis assoziiert.

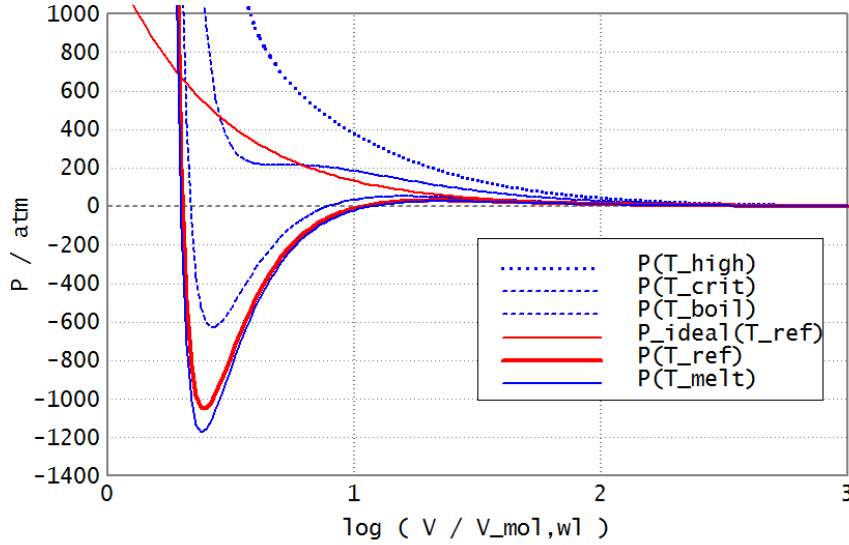


Abbildung 5. Dampfdruck-Volumenkurve nach Van-der-Waals für 1 mol = 18 g Wasser bei unterschiedlichen Temperaturen. Der Druck ist gegeben in atm = 1.013 bar. Das Volumen ist bezogen auf das Molvolumen des kondensierten Wassers (18 mL), die dargestellten Temperaturen sind 0°C, 20°C, 100°C, 374°C, 700°C. Die dick gezeichnete Kurve ist das Van-der-Waals-Fluid bei 20°C, die dünne rote Kurve ist die Vergleichskurve für ein ideales Gas bei 20°C. Der Druck ist gegeben in atm =  $1013 \times 10^5$  Pa.

### 2.1.1.3. Fundamentalgleichung des Van-Der-Waals-Systems

Callen (1985, S.75) weist darauf hin, dass die oben angeführte Van-Der-Waals-Zustandsgleichung (also die Druck-Volumenkurve) nicht die einzige Gleichung ist, welche benötigt wird, um das System zu charakterisieren. Um von der Van-der-Waals-Gleichung zu einem Van-der-Waals-Modell zu kommen, benötigt man die Angabe der unabhängigen Zustandsgrößen  $X_i$  des Systems  $\Sigma$  sowie eine sogenannte Fundamentalgleichung. Das Einkomponentensystem ist gegeben durch:

$$\Sigma(\vec{X}) = \Sigma(S, V, N) \quad (2.6)$$

Die Fundamentalgleichung kann auf zweierlei Weise gegeben sein, nämlich in der Energie- und in der Entropiedarstellung:

$$\begin{aligned} U(S, V, N) &= \dots \\ \Leftrightarrow S(U, V, N) &= \dots \end{aligned} \quad (2.7)$$

Der 1. Hauptsatz ist allgemein gegeben durch:

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV + \mu \cdot dN \quad (2.8)$$

Um von dem Hauptsatz auf die gesuchte Fundamentalgleichung zu kommen, muss man nun im Prinzip 3 Integrationen durchführen, für welche man 3 sogenannte Zustandsgleichungen braucht:

$$\begin{aligned} \partial U / \partial S &\equiv T(S, V, N) \\ \partial U / \partial V &\equiv -p(S, V, N) \\ \partial U / \partial N &\equiv \mu(S, V, N) \\ \Rightarrow U &= \iiint dU(S, V, N) dS dV dN + U_0 \end{aligned} \quad (2.9)$$

Man sieht auch unmittelbar, dass die drei unabhängigen Zustandsgleichungen durch Ableitung aus der Fundamentalgleichung  $U(S, V, N)$  gewonnen werden können. Da  $V$  ein homogenes Medium darstellt, lässt sich eine spezifische Schreibweise finden, indem man die extensiven Zustandsgrößen durch eine bestimmte Grösse, z.B. durch die molare Teilchenzahl  $N$  teilt:

$$(S, V, N) \rightarrow \left( \frac{S}{N}, \frac{V}{N}, N \right) \equiv (s, v, N) \quad (2.10)$$

Im homogenen System kann die Abhängigkeit von einer extensiven Grösse, welche nur die Grösse des Systems angibt, verschwinden. Die absolute Grösse des Systems beeinflusst ja nicht die Energiedichten, Teilchendichten, Temperaturen usw. im System. Somit erhält man:

$$\begin{aligned} u &= U/N \\ &= u(s, v, \text{X}) \end{aligned} \quad (2.11)$$

Für feste Teilchenzahl  $dN = 0$  erhält man sofort den Hauptsatz für  $u$ :

$$\begin{aligned} du(dN = 0) &= d(U/N) \\ &= dU/N \\ &= 1/N \left( TdS - pdV + \mu \underset{=0}{dN} \right) \\ &= Td\frac{S}{N} - pd\frac{V}{N} \\ &= Tds - pdv \end{aligned} \quad (2.12)$$

Da im homogenen System  $u$  nicht von der Grösse des Systems abhängt, welche hier durch die Teilchenzahl  $N$  bestimmt wird, muss sich die spezifische Gleichung auch für variables  $N$  ergeben. Die etwas allgemeinere Rechnung soll kurz demonstriert werden:

$$\begin{aligned} du &= d\left(\frac{U}{N}\right) = \frac{dU}{N} - \frac{dN}{N^2} \cdot U \\ &= \frac{1}{N} (TdS - pdV + \mu dN) - \frac{1}{N} \frac{U}{N} dN \\ &= \frac{1}{N} (TdS - pdV + (\mu - u) dN) \\ &\quad \left| \begin{array}{l} dS = d(sN) = ds \cdot N + S \cdot dN; \\ dV = d(vN) = dv \cdot N + V \cdot dN \end{array} \right. \\ &= Tds - pdv + \frac{1}{N} (Ts \cdot dN - pv \cdot dN + (\mu - u) dN) \\ &\quad \left| \begin{array}{l} U = TS - pV + \mu N \\ \Rightarrow u = Ts - pv + \mu \end{array} \right. \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}\Rightarrow du &= Tds - pdv + \frac{1}{N} \underbrace{(Ts \cdot dN - pv \cdot dN + (-Ts + pv) dN)}_{=0} \\ &= Tds - pdv\end{aligned}$$

Es ergibt sich also wie zuvor:

$$du = Tds - pdv. \quad (2.13)$$

Bei der Herleitung wurde die Euler-Beziehung verwendet, welche sich aus der „Homogenität“ des Systems ergibt (siehe später, Abschnitt 2.2.2.3). Hier lautet sie:

$$U = TS - pV + \mu N \quad (2.14)$$

Um auf die Fundamentalgleichung zu kommen, verbleibt nun noch ein Doppelintegral:

$$U = N \cdot u = N \cdot \iint du(s, v) \cdot ds \cdot dv \quad (2.15)$$

Um diese Gleichung aufzuintegrieren braucht man immer noch die Kenntnis von zwei Zustandsgleichungen, nämlich  $p(s, v)$  und  $T(s, v)$ . Die Van-der-Waals-Gleichung liefert die Abhängigkeit  $p(V, T, N)$ . Sie wird in ihrer spezifischen Form  $p(v, T)$  erhalten, wenn man ihre absolute Form mit der Zahl der Wassermoleküle  $N$  kürzt:

$$p(v, T) = \frac{RT}{v - b_w} - \frac{a_w}{v^2}; \quad v \equiv \frac{V}{N} \quad (2.16)$$

Um auf die gesuchte Fundamentalgleichung zu kommen, braucht man noch eine weitere physikalisch unabhängige Zustandsgleichung. Callen (1985, S.75f.) stellt dar, wie man zur Energiegleichung  $u(T, v)$  bzw.  $U(T, V, N)$  kommt:<sup>20</sup>

$$\begin{aligned}u &= c_w RT - a_w/v \\ U &= c_w \cdot N \cdot RT - a_w \cdot N^2/V\end{aligned}$$

(2.17)

Zu der kinetischen Energie kommt der Bindungsenergieterm  $a_w/v$  hinzu. Dies hatte sich bereits oben bei der Diskussion der Van-der-Waals-Gleichung gezeigt.

---

<sup>20</sup> Dabei ist besonders zu beachten, dass die beiden Zustandsgleichungen  $p(v, T)$  und  $u(v, T)$  zwar unabhängige Informationen enthalten, jedoch nicht vollständig unabhängig sind. Es muss nämlich eine Maxwellsche Beziehung erfüllt bleiben:

$$\partial^2 s / \partial v \partial u = \partial^2 s / \partial u \partial v$$

was sich umformen lässt zu

$$\partial / \partial v (1/T)_u = \partial / \partial u (P/T)_v$$

Die Energiegleichung erlaubt es, die Van-der-Waals-Konstante  $c_w$  als volumenkonstante Wärmekapazität zu interpretieren:

$$\partial u(v, T) / \partial T = \partial / \partial T (c_w R T - a_w / v) = c_w \cdot R \quad (2.18)$$

$c_w$  ist also eine molare volumenkonstante Wärmekapazität in Einheiten der idealen Gaskonstante  $R$ :

$$c_w = \frac{1}{N} \cdot \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V, N} \cdot \frac{1}{R} \quad (2.19)$$

Beim idealen Gas (punktförmige Gasmoleküle) und auch beim einatomigen Van-der-Waals-Gas (z.B. Edelgas) hat sie den Wert von  $3/2 = 1.5$ . Für Wasser ist sie mit  $c_w = 3.1$  jedoch grösser.

Zum Vergleich sollen kurz die entsprechenden Zustandsgleichungen für das ideale Gas gegenübergestellt werden. Diese ergeben sich aus den Van-der-Waals'schen Gleichungen durch Nullsetzen von  $a_w$  und  $b_w$ .

Die allgemeine Homogenitätsgleichung lautet:

$$U_{ideal}(S, V, N) = N \cdot u_{ideal}(s, v) \quad (2.20)$$

Die beiden verbleibenden Zustandsgleichungen sind zum einen die ideale Gasgleichung:

$$\begin{aligned} p_w \cdot V &= N_{avogadro} \cdot N \cdot k \cdot T \\ &= N \cdot R \cdot T \\ p_w \cdot v &= R \cdot T \end{aligned} \quad (2.21)$$

zum anderen die Energiegleichung:

$$\begin{aligned} U_{ideal} &= c_w \cdot N \cdot k \cdot N_A \cdot T \\ &= c_w \cdot N \cdot R \cdot T \\ u_{ideal} &= c_w \cdot R \cdot T \end{aligned} \quad (2.22)$$

Durch Aufintegration der Zustandsgleichungen erhält Callen dann die Entropiefunktion als Fundamentalgleichung  $S(U, V, N)$  wie folgt:

$$\begin{aligned} s(u, v) &= R \cdot \ln((v - b_w) \cdot (u + a_w/v)^{c_w}) + s_0 \\ S(U, V, N) &= N \cdot s \\ &= N \cdot R \cdot \ln\left(\left(\frac{V - b_w \cdot N}{N}\right) \cdot \left(\frac{U}{N} + \frac{a_w \cdot N}{V}\right)^{c_w}\right) + N \cdot s_0 \end{aligned} \quad (2.23)$$

Für die Entropie gibt es auch eine temperaturabhängige Zustandsgleichung  $S(T, \dots)$ , wenn man die temperaturabhängige Energie nach Gl.(2.22) einsetzt. Diese wird weiter unten noch benötigt.

$$S(T, V, N) = N \cdot R \cdot \ln\left(\left(\frac{V - b_w \cdot N}{N}\right) \cdot (c_w R T)^{c_w}\right) + N \cdot s_0 \quad (2.24)$$

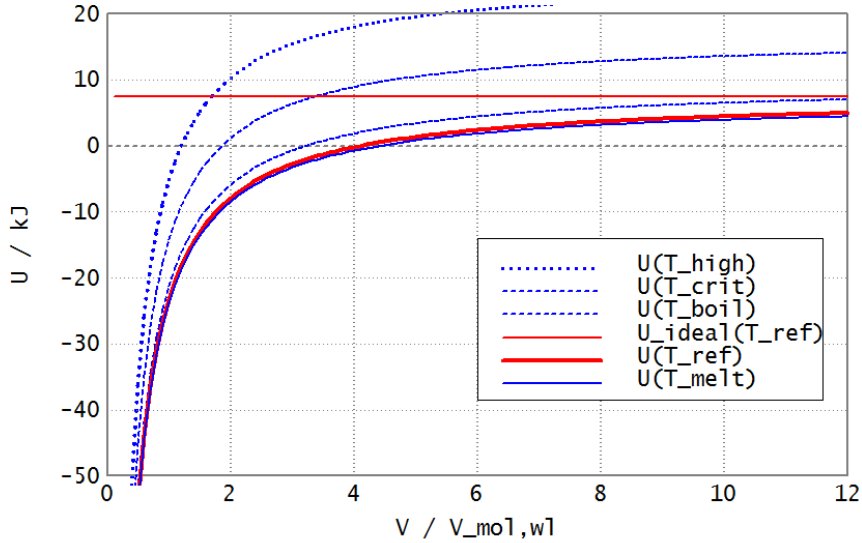


Abbildung 6. Energie-Volumenkurve nach Van-der-Waals für 1 Mol Wasser. Energie in kJ, das Volumen ist bezogen auf das Molvolumen des kondensierten Wassers (18 mL). Die dargestellten Temperaturen sind 0°C, 20°C, 100°C, 374°C, 700°C. Die dick rot gezeichnete Kurve ist das Van-der-Waals-Fluid bei 20°C, die dünne rote Kurve ist die Vergleichskurve für ein ideales Gas bei 20°C.

Wie später (Anhang A.1.5) noch gezeigt werden soll, kann diese Gleichung auch aus der Zahl  $\Omega$  der Mikrozustände des Van-der-Waals-Systems berechnet werden, gemäss der grundlegenden Definition der Entropie:  $S = k \cdot \ln(\Omega)$ .

Die Rechnung wurde so ausführlich dargestellt, um den allgemeinen Schematismus zur Ermittlung der Fundamentalgleichung  $S(U, V, N)$  oder  $U(S, V, N)$  darzustellen. Diese Gleichung erhält man bei einem homogenen System mit drei Zustandsgrössen offensichtlich, indem zwei Zustandsgleichungen durch das physikalische Modell gegeben sein müssen. Die Abhängigkeit von der dritten Zustandsgrösse wird durch die Homogenitätsbedingung gelöst.

#### 2.1.1.4. Darstellung des Phasenübergangs 1.Art

Es sollen nun die Entropie  $S(T, V, N)$  und die Energie  $U(T, V, N)$  konkret dargestellt werden, desgleichen auch die freie Energie

$$F(T, V, N) \equiv U - T S \quad (2.25)$$

Diese wird, wie bekannt, bei einem System mit konstanter Temperatur und Teilchenzahl bezüglich des Volumens im Gleichgewicht minimal (siehe später Abschnitt 2.3.1).

Als feste Wassermenge wird  $N_w = 1$  mol angenommen. Wie im vorangegangenen Abschnitt wird das System bei den charakteristischen Temperaturen, Gl.(2.4) untersucht. Die Energie-Volumenkurven sehen aus wie in Abbildung 6 dargestellt. Die Kurven starten bei negativen Werten für ein kleines Volumen und steigen monoton an. Für sehr grosse Volumen wird der Anstieg flacher und die Kurve konvergiert gegen den (konstanten) Wert eines idealen Gases bei gleicher Temperatur. Beim idealen Gas ist die Energie nur abhängig von der Temperatur und nicht

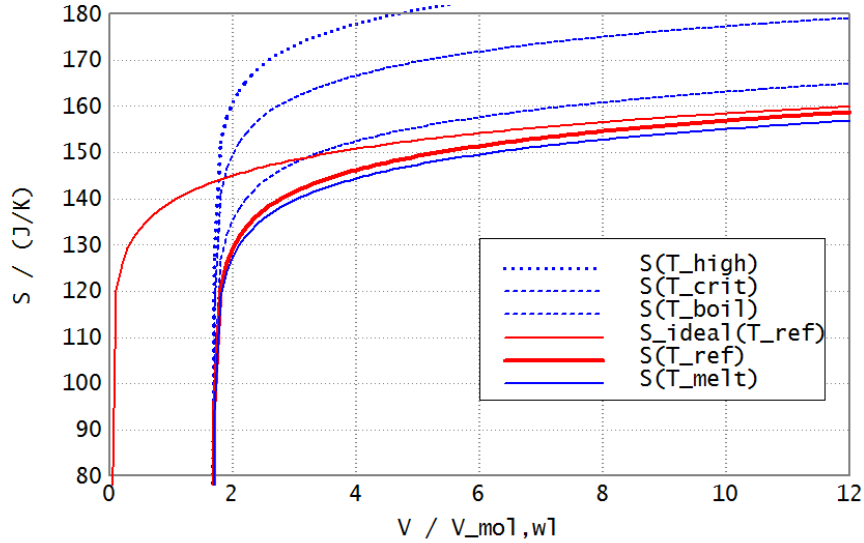


Abbildung 7. Entropie-Volumenkurve nach Van der Waals für 1 Mol Wasser. Entropie in kJ/K, das Volumen ist bezogen auf das Molvolumen des kondensierten Wassers (18 mL). Die dargestellten Temperaturen sind 0°C, 20°C, 100°C, 374°C, 700°C. Die dick rot gezeichnete Kurve ist das Van-der-Waals-Fluid bei 20°C, die dünne rote Kurve ist die Vergleichskurve für ein ideales Gas bei 20°C.

vom Volumen. Der negative Wert für die Energie bei sehr kleinen Volumina kommt daher, dass die im Van-der-Waals-Modell vorhandene negative Bindungsenergie mit dem Parameter  $a$  gegenüber der positiven temperaturabhängigen kinetischen Energie dominiert.

Als nächstes wird in Abbildung 7 die Entropie-Volumenkurve dargestellt. Die Entropie ist sowohl beim idealen Gas, wie auch beim Van-der-Waals-Fluid volumenabhängig und monoton wachsend: Mit grösser werdendem Volumen wächst die Zahl der Orte, an denen sich die Moleküle befinden können und damit die Zahl der Mikrozustände des Systems. Allerdings hat die Entropie beim Van-der-Waals-Fluid im stark komprimierten Bereich, in welchem der Term  $(V - N \cdot b)$  negativ wird, wenn also das Volumen kleiner als das Kovolumen wird, eine negative Polstelle. Das ideale Gas hat diese Polstelle erst beim Volumen Null.

In Abbildung 8 wird als nächstes die freie Energie-Volumenkurve dargestellt. Das Volumen wurde diesmal logarithmisch aufgetragen, damit ein grösserer Wertebereich erfasst wird. Man sieht ein deutliches Minimum, welches den stabilen kondensierten Zustand flüssigen Wassers anzeigt für kleinere Temperaturen (0 °C - 100 °C). Bei Erreichen der kritischen Temperatur (374 °C) verschwindet das Minimum und es gibt keinen stabilen kondensierten Zustand des Wassers mehr. Dies entspricht dem Befund aus Abschnitt 2.1.2.2 wo gezeigt wurde, dass bei Erreichen der kritischen Temperatur auch der instabile Bereich der Van-der-Waals'schen Zustandsgleichung mit negativer Kompressibilität verschwindet.<sup>21</sup>

21  $T_{crit}$  ist eine besondere Temperatur aus Sicht des Extremalpotentials  $F$ : Das kondensierte Minimum der freien Energie verschwindet. Aus der praktischen Erfahrung heraus hätte man natürlich auch denken können, dass dies eigentlich bei  $T_{boil}$  passieren müsste; schliesslich weiss man ja, dass das Wasser normalerweise beim Siedepunkt schlagartig verdampft (kocht). Die Extremalfunktion zeigt jedoch bei  $T_{boil}$  keinerlei Auffälligkeiten. In Wirklichkeit ist bei  $T_{boil}$  der Sättigungsdampfdruck  $p_{wg,sat}$  gleich dem umgebenden Atmosphärendruck  $p_g = 1 \text{ atm}$ . Das bedeutet, dass der Dampf die Flüssigkeit auseinander drücken kann und es bilden sich Dampfblasen. Beim Kochen existiert allerdings sehr wohl noch die flüssige Phase im metastabilen Zustand: Man kann zwischen flüssigem Wasser und Dampf unterscheiden. Am kritischen Punkt hingegen endet die Unterscheidung zwischen flüssigem Wasser und Wasserdampf.

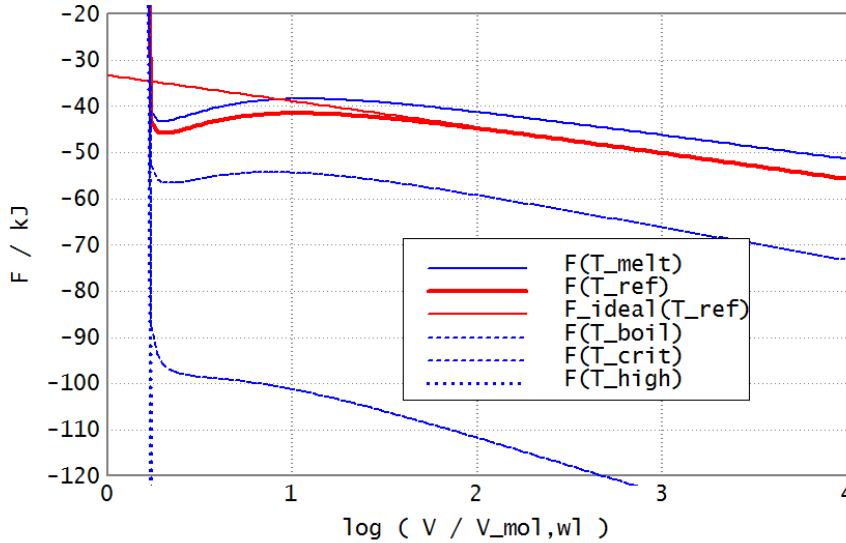


Abbildung 8. Freie Energie-Volumenkurve nach Van-der-Waals für 1 Mol Wasser. Freie Energie in kJ, das Volumen ist bezogen auf das Volumen des kondensierten Wassers (18 mL). Die dargestellten Temperaturen sind 0°C, 20°C, 100°C, 374°C, 700°C. Die dick rot gezeichnete Kurve ist das Van-der-Waals-Fluid bei 20°C, die dünne rote Kurve ist die Vergleichskurve für ein ideales Gas bei 20°C.

Mit zunehmender Temperatur liegen die Kurven tiefer, d.h. bei negativeren Werten; dies ist durch den Term  $T \cdot S$  in der freien Energie begründet.

Zum Vergleich ist auch wieder das ideale Gas eingezeichnet. Man sieht eine monoton fallende Funktion ohne Minimum, welche für grosse Volumina mit dem Van-der-Waals-Fluid bei gleicher Temperatur zusammenfällt. Das ideale Gas kann also nicht kondensieren.

Offensichtlich wird die Dichte der kondensierten Phase falsch bzw. sehr ungenau vorhergesagt. Es sollte sich für das Minimumvolumen der freien Energie von einem Mol Wasser ( $N_w = 1$ ) ergeben:

$$V_{\text{minimum}} / V_{\text{mol,wl}} = 1 \quad (2.26)$$

Stattdessen liegt das Minimum etwa beim Wert 2. Das ist darauf zurückzuführen, dass das Van-der-Waals-Modell über einen sehr grossen Zustandsbereich der flüssigen und gasförmigen Phase die gleichen drei konstanten Parameter  $a_w, b_w, c_w$  verwendet. Die grösste Genauigkeit wird nahe des kritischen Punktes (374°C, 220 atm erreicht, welcher vom Referenzzustand (20°C, 1 atm) sehr weit entfernt liegt.

Bei einer hinreichend grossen Ausdehnung des Volumens wird die Freie Energie kleiner als bei dem lokalen Minimum für den kondensierten Zustand. Im Vakuum ist der thermodynamisch stabile Zustand stets der vollständig verdampfte, unendlich ausgedehnte Zustand. Erst wenn eine ausreichend hohe Dichte des Systems vorhanden ist, also ein minimales Volumen unterschritten wird, können spontan auftretende Dichtefluktuations sich verstärken und es kann zum Kollaps des Systems bzw. zur Kondensation kommen.

### 2.1.1.5. Phasenübergang in einem endlichen Volumen

Kann sich das Fluid nicht beliebig frei ausdehnen, sondern wird es nach aussen durch einschliessende Wände auf ein endliches Volumen  $V_{wall}$  begrenzt („wall“ = Wand), dann tritt eine zusätzliche rein mechanische Energie  $U_{wall}$  (Dehnung der Wände) auf, sobald das Ausdehnungsvolumen des Fluids die Wände erreicht. Sie ist Null, solange  $V \leq V_{wall}$  und steigt für  $V > V_{wall}$  sehr rasch an. Die Gesamtenergie und die freie Energie ändern sich entsprechend. Die Situation ist in Abbildung 9 veranschaulicht:

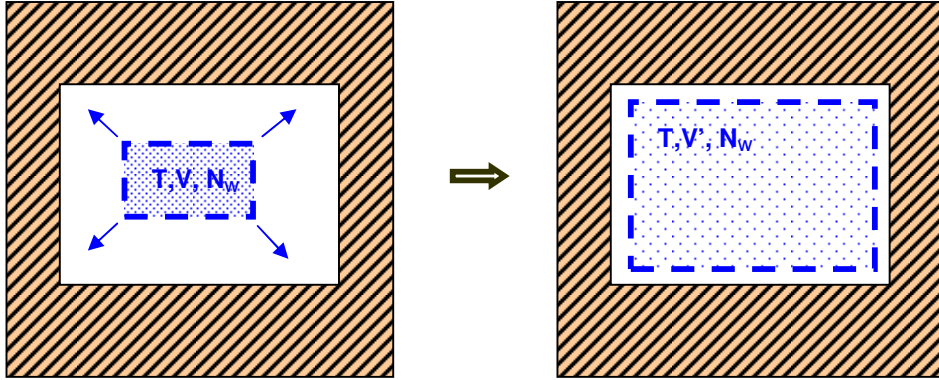


Abbildung 9. Im Modell vorgestellter Prozessverlauf: Ein homogenes Van-der-Waals-Fluid ist in einem Hohlraum mit gegebenem Volumen  $V_{wall}$  eingeschlossen und dehnt sein Volumen aus, bis es an die Behälterwände stösst. Werden dabei die Behälterwände gedehnt, entsteht Dehnungsenergie.

Die Wandenergie infolge der Volumendehnung lässt sich durch die Kompressibilität  $K_{wall}$  analog zur Dehnung einer Feder nach dem Hooke'schen Gesetz berechnen, wobei die letztere ja wie bekannt  $U = \frac{1}{2} D \cdot x^2$  beträgt. Dabei ist  $D$  die Federkonstante und  $x$  die Auslenkung.

Das Hooke'sche Gesetz für die Feder ist gegeben durch:

$$F = C \cdot x \quad (2.27)$$

Die Volumenkompressibilität ist wie folgt definiert (Stoecker, 1994, S.107):

$$-\Delta p = K \cdot \frac{\Delta V}{V_0} \quad (2.28)$$

$\Delta p$  ist der angelegte Druck,  $V_0$  ist das Volumen im nicht gedehnten Zustand, d.h. ohne anliegenden Druck.

Die Herleitungen für die Energie werden in der Gegenüberstellung für die lineare Dehnung und

die Volumendehnung kurz angeben:

$$\begin{aligned}
 F &= D \cdot x & (-\Delta p) &= K \cdot \frac{\Delta V}{V_0} = \frac{K}{V_0} \cdot \Delta V \\
 dU &= F \cdot dx & dU &= (-\Delta p) \cdot d(\Delta V) \\
 &= D \cdot x \cdot dx & &= \frac{K}{V_0} \cdot \Delta V \cdot d(\Delta V) \\
 U &= \int_0^x D \cdot x' \cdot dx' & U &= \int_0^{\Delta V} \frac{K}{V_0} \cdot \Delta V' \cdot d(\Delta V') \\
 U &= \frac{1}{2} \cdot D \cdot x^2 & U &= \frac{1}{2} \cdot \frac{K}{V_0} \cdot \Delta V^2
 \end{aligned} \tag{2.29}$$

Somit ergibt sich im hier vorliegenden Fall für die gesuchte Wandenergie:

$$U_{wall}(V, V_{wall,0}) = \frac{1}{2} \cdot \frac{K_{wall}}{V_{wall,0}} \cdot (V - V_{wall,0})^2 \tag{2.30}$$

Mit dieser Formel lassen sich die zuvor berechneten Formeln für Energie, Entropie und freie Energie wie folgt modifizieren:

$$\begin{aligned}
 U_{confined} &= U + U_{wall}; & S_{confined} &= S \\
 \Rightarrow F_{confined} &\equiv U_{confined} - T \cdot S_{confined} = F + U_{wall}
 \end{aligned} \tag{2.31}$$

Für die hinzukommenden Eigenschaften der Wand wurde ein willkürliches Volumen  $V_{wall,0}$  angenommen, der Wert  $K_{wall}$  entspricht der Kompressibilität von reinem Silicium (Stoecker, 1994, S.162):

$$K_{wall} = 3 \times 10^6 \text{ Pa}, \quad V_{wall,0} = 100 \cdot V_{mol,w} \tag{2.32}$$

Im Ergebnis erhält man für die freie Energie die Abbildung 10. Dies ist jetzt in der Tat das in der Einleitung beschriebene Doppelmuldenpotential, wie man es für den Phasenübergang 1. Art erwartet. Es existieren zwei metastabile Zustände, der kondensierte (links - kleines Volumen) und der verdampfte (rechts - grosses Volumen). Verändert man eine Randbedingung - hier die Temperatur - dann sieht man, dass für kleinere Temperaturen der kondensierte Zustand stabiler ist (das Minimum des kondensierten Zustandes liegt tiefer), für grössere Temperaturen ist der verdampfte Zustand stabiler (das Minimum des verdampften Zustandes liegt tiefer.) Die Vergleichskurve für das ideale Gas (dünne rote Linie) zeigt lediglich beim gasförmigen Zustand ein Minimum; es gibt also keinen stabilen kondensierten Zustand.

Zwischen dem Sieden und dem Kondensieren kommt es infolge der dazwischen liegenden Potentialbarriere zu einem Siede- bzw. Kondensationsverzug, also zur Hysteresis. Entscheidend ist hierbei die Höhe der Potentialbarriere zwischen den beiden Zuständen. Erst wenn diese durch thermische Fluktuation überwunden werden kann bzw. durchtunnelt wird, kommt es zum Phasenübergang.

Es soll noch darauf hingewiesen werden, dass die in der Figur dargestellte Höhe der Barriere die wirkliche Barrierenhöhe weit überschätzt. Die hier gegebene Darstellung geht nämlich davon aus, dass es nicht zu einem Zerfall in ein Mehrphasensystem (Gemisch aus Gas und flüssigem Wasser) kommt. Alle Teilchen befinden sich unter den Modellannahmen bei der Volumenkompression im gleichen Aggregatzustand (flüssig, gasförmig oder ein Übergangszustand.) In Wirklichkeit müsste man bei der Beschreibung der Wassermenge nicht einen Mol, d.h. 18 g Wasser annehmen, sondern diejenige Wassermenge, aus welcher sich unter den gegebenen Randbedingungen ein stabiler Kondensationskeim, d.h. ein kleiner Nebeltropfen bildet.



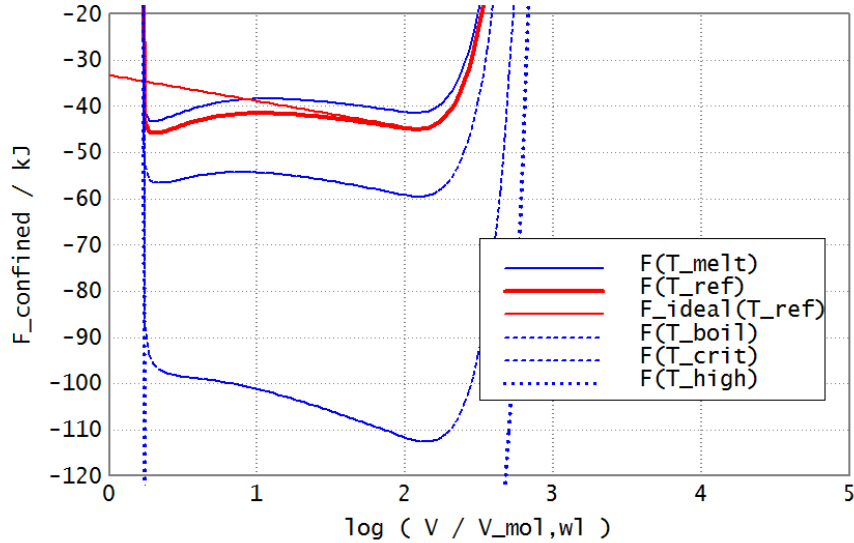


Abbildung 10. Freie Energie-Volumenkurve nach Van-der-Waals für 1 Mol Wasser. Berücksichtigung eines endlichen Ausdehnungsvolumens von 100 Molvolumen. Das Volumen ist bezogen auf das Volumen des kondensierten Wassers (18 mL), die dargestellten Temperaturen sind 0°C, 20°C, 100°C, 374°C, 700°C. Die dick gezeichnete Kurve ist das Van-der-Waals-Fluid bei 20°C, die dünne rote Kurve ist die Vergleichskurve für ein ideales Gas.

Die spontane Kondensation von freiem Wasserdampf ist unter atmosphärischen Bedingungen nicht realistisch; nach Wikipedia (2008, Stichwort „Übersättigung“) kommt es zur Kondensation von Wasserdampf zu Wasser erst bei einer Übersättigungsluftfeuchte von  $\varphi = 800\%$ . In der Atmosphäre treten jedoch lediglich Übersättigungsfeuchten wenig über 100 % auf. Dort befinden sich stets andere Teilchen, welche als Kondensationskeime wirken. Diese erniedrigen die effektive Barrierenhöhe des thermodynamischen Potentials. Die Grösse von Nebeltropfen ist von der Dichte der Kondensationskeime in der Atmosphäre abhängig.

#### 2.1.1.6. Abschätzung des Kondensationsverhaltens mit Hilfe des Virialsatzes

In der Astronomie wird der Kollaps von Dichtefluktuationen in Gasnebeln zu dichteren Nebeln, Sternen und Planeten, von Sternen zu Galaxien, von Galaxien zu Galaxienhaufen, schliesslich der Einfang von Planeten und Asteroiden im Sonnensystem, von interstellarem Gas in Galaxien und von intergalaktischem Gas in Galaxienhaufen unter Zuhilfenahme des Virialsatzes betrachtet. In der Atomphysik kann der Einfang von Elektronen um Atomkerne nach diesem Prinzip betrachtet werden. Der Virialsatz scheint also auf eine sehr allgemeine Weise eine Form von „Kondensation“ zu beschreiben.

Es bietet sich an, zu untersuchen, ob man auf diese Weise auch interessante Einblicke in die Kondensation von Wasserdampf im Van-der-Waals-Modell gewinnen kann.

Nach dem Virialsatz gilt für eine durch Wechselwirkungskräfte dauerhaft gebundene Teilchenansammlung im thermischen Gleichgewicht eine Bedingung zwischen thermischer (kinetischer) und potentieller Energie:

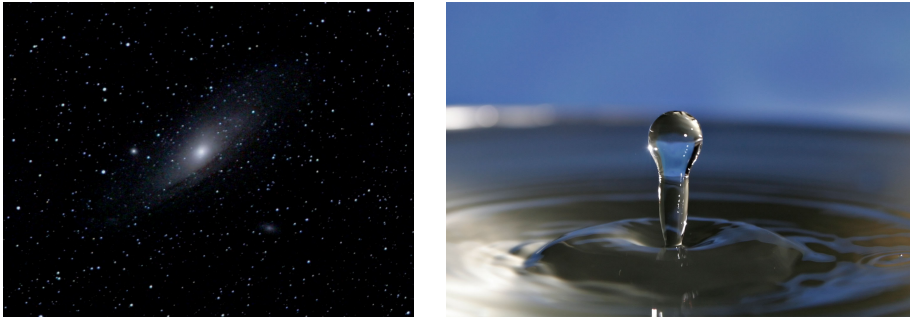
$$E_{kin} = -\frac{1}{2} \cdot (n - 1) \cdot E_{pot} \quad (2.33)$$

Der Parameter  $n$  beschreibt die Abhängigkeit der Wechselwirkungskräfte vom Abstand  $r$ . Wie bekannt, fallen bei der Gravitation die Wechselwirkungskräfte quadratisch mit dem Abstand, also  $n = 2$ . Das gleiche gilt für die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Atomkern und Elektronen. Bei der Van-der-Waals-Wechselwirkung gilt  $n = 7$ .

Der Virialsatz wird daraus hergeleitet, dass das sogenannte „Virial“ (Produktsumme aus den Orts- und Impulsvektoren aller einzelnen „Teilchen“ - Gasmoleküle, Sterne usw.) bei gebundenen Systemen beschränkt bleibt. Sie soll für grössere Zeiten, in welchen ein thermodynamisches Gleichgewicht („Virialisierung“) erreicht wird, einem konstanten Wert entgegenstreben:

$$\sum_k \vec{p}_k \cdot \vec{r}_k \xrightarrow{t > t_{\text{equilibrium}}} \text{const} \quad (2.34)$$

Eine detaillierte Berechnung findet sich in Anhang A.1.1. Die Abbildung 11 stellt die Ergebnisse für das Virialsystem im Gravitationsfall und im Van-der-Waals-Fall einander gegenüber.



$$\begin{aligned} E_{\text{pot,Grav},ij} &= -G \cdot m_i m_j \cdot \frac{1}{r^1} & E_{\text{pot,VdW},ij} &= -\epsilon \cdot \left(\frac{d}{r}\right)^6 \\ E_{\text{kin}} &= -\frac{1}{2} \cdot E_{\text{pot,Grav}} & E_{\text{kin}} &= -\frac{6}{2} \cdot E_{\text{pot,VdW}} \\ RT &= \frac{4\pi}{15} \cdot G \cdot M_{\text{mol},x} \cdot \rho_x \cdot r_{\text{virial}}^2 & RT &= 3 \cdot \frac{a_w}{c_w} \cdot \frac{1}{M_{\text{mol},w}} \cdot \rho_w \end{aligned}$$

Abbildung 11. Virialsatz für ein System mit Gravitationskräften (links) und ein Van-der-Waals-System (rechts).

$G$  ist die Gravitationskonstante.  $m_i, m_j$  sind die Massen der wechselwirkenden Teilchen  $i$  und  $j$ .  $r$  ist der relative Teilchenabstand,  $\epsilon$  und  $d$  sind Parameter des intermolekularen Van-der-Waals-Potentials (siehe Anhang).  $r_{\text{virial}}$  ist die Grösse des betrachteten Gebietes.  $\rho_x$  ist die Massendichte der Teilchensorte  $x$ .  $\rho_w$  ist die Massendichte der Wassermoleküle.  $M_{\text{mol},x}$  und  $M_{\text{mol},w}$  sind die entsprechenden Molmassen. Die übrigen Grössen wurden zuvor definiert.

Die erste Zeile gibt die Wechselwirkungsenergien an. Diese fallen mit  $r_{n-1}$ . Im Gravitationsfall ist  $n - 1 = 1$  und im Van-der-Waals-Fall ist  $n - 1 = 6$ . Die zweite Zeile gibt den zugehörigen Virialsatz an. In der dritten Zeile schliesslich sind die thermodynamischen Beziehungen in den Virialsatz eingesetzt.

Man sieht, dass der Virialsatz beim Gravitationssystem (Astronomie) eine Beziehung zwischen 3 Zustandsgrössen (Dichte, Temperatur und Virialradius) aufstellt, bei dem Van-der-Waals-System ist er nur eine Beziehung zwischen zwei Zustandsgrössen (Dichte und Temperatur).

Das „virialisierte“ Gebiet mit Radius  $r_{\text{virial}}$  ist ein Gebiet im inneren Gleichgewicht der Materie  $x$  mit einheitlicher Dichte  $\rho_x$  und einheitlicher Temperatur  $T$ . Das Gebiet ist in seiner Ausdeh-

nung stabil, d.h. es strebt weder danach, zu kollabieren bzw. zu kondensieren, noch danach, zu verdampfen. (Eine langsame Verdampfung für Zeiten  $t \gg t_{equilibrium}$  ist jedoch denkbar.)

Erniedrigt man nun beim Gravitationssystem die Temperatur  $T$  oder erhöht man die Massendichte  $\rho_x$  oder die Grösse  $r_{virial}$  des virialisierten Gebietes gegenüber dem Gleichgewichtszustand (Virialsatz), dann kommt es zum Kollaps des Systems. (Dabei verändern sich allerdings die Parameter, sodass sich ein neues Gleichgewicht einstellen kann.) Bei Wasser im Van-der-Waals-Modell gilt im Prinzip das Gleiche: Für hinreichend niedrige Temperatur  $T$  bzw. hinreichend grosse Wasserdampfdichte  $\rho_w$  kommt es zur Kondensation.

In der Astronomie (Unsöld et al., 2005, S.380) kann man aus dem Virialsatz bei gegebener Temperatur und Dichte schlussfolgern, wie gross der minimale Radius  $r_{virial}$  bzw. die minimale Gesamtmasse  $M$  („Jeans-Masse“) sein muss, bei der es zu einem gravitativen Kollaps kommt. Ein hinreichend grosses Gebiet kollabiert also auch bei grossen Temperaturen bzw. bei kleiner Dichte. Beim Van-der-Waals-Modell enthält die Virialgleichung neben der Dichte und der Temperatur offensichtlich keinen extensiven Parameter (nicht die Gesamtmasse  $M$ , nicht den Radius  $r_{virial}$  des Gebietes). Dies kann wie folgt interpretiert werden: Aufgrund der Kurzreichweitigkeit der Van-der-Waals-Wechselwirkungskräfte kann man den Wasserdampf bei niedrigeren Dichten nicht zur Kondensation bringen, indem man ein hinreichend ausgedehntes homogenes Gasvolumen simultan kollabieren lässt.

Für den spontanen Kollaps eines Wasserdampfnebels bei gegebener Temperatur erhält man also aus dem Virialsatz eine Bedingung an die minimale Dampfteildendichte, bei welcher es zur Kondensation kommt:

$$\rho_w \geq M_{mol,w} \cdot \frac{c_w}{3 \cdot a_w} \cdot RT \quad (2.35)$$

Für eine feste Teilchenzahl  $N$  lässt sich dies auch als Bedingung für das Volumen schreiben:

$$V_{collaps} \leq 3 \cdot \frac{a_w}{c_w} \cdot \frac{N}{R \cdot T} \quad (2.36)$$

Dieses Volumen beschreibt also dasjenige Volumen, bei dem die Teilchen durch die Van-der-Waals-Bindungsenergie zusammengehalten werden, bzw. bei welchem der Kollaps in die flüssige Phase stattfindet. Unter Verwendung der Konstanten:

$$\begin{aligned} R &= 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} & a_w &= 0.555 \text{ m}^3 \text{ J/mol}^2 & c_w &= 3.1 \\ N_{ref} &= 1 \text{ mol} & V_{mol,\ell} &= 18 \text{ cm}^3 & T_{ref} &= 293 \text{ K} & T_{boil} &= 373 \text{ K} \end{aligned} \quad (2.37)$$

berechnet man:

$$\begin{aligned} V_{collaps}(T) &= 3 \cdot \frac{a_w}{c_w} \cdot \frac{N_{ref}}{R \cdot T} \\ \Rightarrow V_{collaps}(T_{ref}) &= 12.249 \cdot V_{mol,\ell} ; \quad V_{collaps}(T_{boil}) = 9.622 \cdot V_{mol,\ell} \end{aligned} \quad (2.38)$$

Wird eine Wasserdampfmenge von  $N_{ref} = 1 \text{ Mol}$  bei der gewählten Referenztemperatur  $T_{ref}$  von  $20^\circ\text{C}$  also ausgehend vom Gasvolumen bei Referenzdruck auf das 12-fache ihres flüssigen Volumens  $V_{mol,w\ell}$  komprimiert, kommt es zum Kollaps in die flüssige Phase. Bei Siedetemperatur  $T_{boil} = 100 \text{ celsius}$  muss man das Wasser noch stärker, nämlich auf das 9.6-fache seines flüssigen Volumens komprimieren, damit es zur Kondensation kommt.

Mit  $V/V_{mol,\ell} \approx 10$  ergibt sich  $\log(V/V_{mol,\ell}) \approx 1$ . Das ist in schöner Übereinstimmung mit der Lage des Maximums der freien Energie, siehe Abbildung 8 und Abbildung 10. Aus den beiden

völlig unterschiedlichen Herleitungsansätzen (thermodynamisches Extremalpotential, Virialsatz) ergibt sich das gleiche Ergebnis.

Trotz dieses Ergebnisses sei abschliessend noch auf ein Problem hingewiesen, welches von Gert-hsen (2002, S.38) erwähnt wird. Beim Van-Der-Waals-System besagt der Virialsatz Gl.(2.33) in der Form  $E_{kin,VdW} = -3 \cdot E_{pot,VdW}$ , dass die kinetische Energie der Moleküle betragsmässig grösser ist als die potentielle Energie, d.h. grösser als die Tiefe des Potentialtopfes, in welchem sie sich befinden. Dies würde vorhersagen, dass die Teilchen innerhalb kurzer Zeit auseinanderfliegen, d.h. das Wasser verdampft. Im Unterschied zum Gravitationssystem sind also die Van-der-Waals-Kräfte zu kurzreichweitig und nicht stark genug, um eine im Vakuum dauerhaft stabile Teilchenansammlung zu erzeugen. Allerdings betrachtet man nur beim Gravitationsfall eine Teilchenansammlung mit endlichem Radius  $r_{virial}$  im Vakuum; beim Van-Der-Waals-Fall wird eine konstante Dichte bzw. ein konstanter umgebender Gasdruck angenommen. Darüberhinaus ist die langsame Verdampfung eines Wassertropfens für Zeiten  $t \gg t_{equilibrium}$  nicht ausgeschlossen. Es bleibt also zu hoffen, dass für das Van-der-Waals-System der Virialsatz wie beschrieben anwendbar ist.

### 2.1.2. Wasser und trockene Luft als zweikomponentiges Van-Der-Waals-Fluid

#### 2.1.2.1. Systemdefinition und thermodynamisches Extremalpotential

Bei der bauphysikalischen Feuchtesorption findet die Kondensation des Wassers nicht im Vakuum, sondern unter atmosphärischen Bedingungen statt. In Erweiterung des vorangegangenen Falles soll nun die Kondensation in einem Wasser-Luft-Gemisch untersucht werden: Ein Volumen, welches Wasser und inerte Luftmoleküle (Stickstoff) enthält, soll kontinuierlich verkleinert werden, bis es zur Kondensation, d.h. zum Phasenübergang 1.Art kommt. Die korrespondierende Änderung eines Systems, die man sich hierbei vorstellen kann, ist in Figur 12 dargestellt.

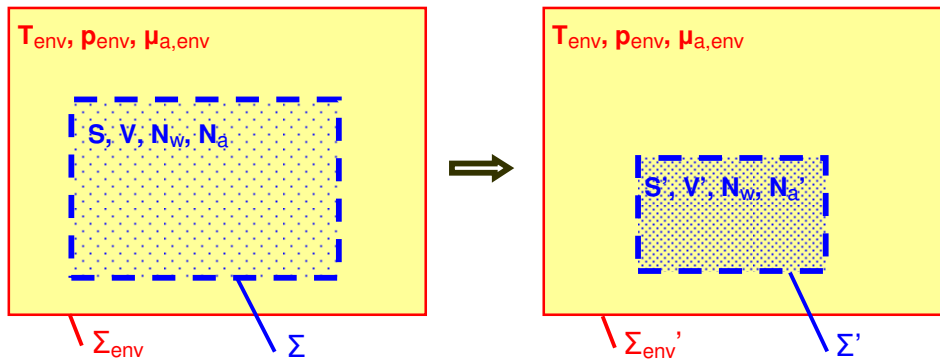


Abbildung 12. Kompression eines Volumens bei konstanter Wassermolekülzahl, konstanter Temperatur und konstantem Gasdruck in einem Milieu trockener Luft

Das System  $\Sigma$  ist durch die folgenden extensiven Zustandsgrössen gegeben:

$$\Sigma = \Sigma(S, V, N_w, N_a) \quad (2.39)$$

Die Fundamentalgleichung in einem solchen System ist durch die explizite Bestimmung der Energiefunktion in der folgenden Form gegeben:

$$U(S, V, N_w, N_a) \quad (2.40)$$

oder durch die Entropiefunktion:

$$S(U, V, N_w, N_a) \quad (2.41)$$

Je nach Anschlussbedingungen des Systems  $\Sigma$  an die Umgebung  $\Sigma_{env}$  ( $env = „environment“$ ) gibt es viele unterschiedliche Möglichkeiten, bei einer Volumenverkleinerung einen Kondensationsprozess hervorzurufen. Nur um einige zu nennen:

1. Adiabatische (thermisch gegen die Umgebung isolierte) Kompression des Volumens mit allen darin enthaltenen Teilchen. Allerdings kommt es bei der Kompression zur Erwärmung, welche die Kondensation behindert
2. Isotherme Kompression mit allen darin enthaltenen Teilchen. Dies ist der analoge Fall zur der oben (Abschnitt 2.1.1) gegebenen Darstellung für das 1-Komponenten-Gemisch
3. Isotherme und osmotische Kompression (konstantes chemisches Potential der Stickstoffteilchen), wobei die Stickstoffteilchen aus dem Systemvolumen ausdiffundieren dürfen zur Erzeugung eines Diffusionsgleichgewichtes
4. Isotherme und isobare Kompression (konstanter Gesamtdruck), wobei die Stickstoffteilchen aus dem Systemvolumen ausdiffundieren dürfen zur Erzeugung eines Druckgleichgewichtes

Die beiden letztgenannten Fälle unterscheiden sich wie folgt: Bei dem osmotischen Fall muss man sich eine Membran vorstellen, welche um das Systemvolumen gespannt ist und welche nur für Stickstoffteilchen durchlässig ist. Die Existenz dieser Membran erlaubt eine Druckdifferenz zwischen System und Umgebung. Die letztgenannte Variante enthält keine solche Membran. Frei diffundierende Wassermoleküle in einer inerten Stickstoffatmosphäre sollen hier untersucht werden. Dabei wird davon ausgegangen, dass der Diffusionsprozess langsamer ist als der Druckausgleich. Daher werden unterschiedliche chemische Potentiale des Inertgases ausserhalb und innerhalb des Systems zugelassen.

Am Beispiel des hier vorliegenden System lässt sich illustrieren, wie es für die unterschiedlichen Anschlussbedingungen an die Umgebung jeweils unterschiedliche thermodynamische Potentiale sind, welche dem Extremalprinzip unterliegen. Zur Herleitung dieser Standardfälle siehe z.B. Callen (1985, S.153):

1. Im Fall der adiabatischen Kompression des Gesamtsystems sind  $S$ ,  $N_w$  und  $N_a$  konstant und die gesuchte Extremalfunktion ist

$$U(S, V, N_w, N_a) \quad (2.42)$$

2. Im Fall der isothermen Kompression sind  $T$ ,  $N_a$  und  $N_w$  konstant und die gesuchte Extremalfunktion ist

$$U - T \cdot S = F(T, V, N_w, N_a) \quad (2.43)$$

3. Im Fall der isotherm osmotischen Kompression sind  $T$ ,  $\mu_a$  und  $N_w$  konstant und die gesuchte Extremalfunktion ist ein grosskanonisches Potential

$$U - TS - \mu_a \cdot N_a = \Psi(T, V, N_w, \mu_a) \quad (2.44)$$

4. Im Fall der isotherm-isobaren Kompression sind  $T$ ,  $N_w$  und  $p = p_a + p_g$  konstant. Die gesuchte Extremalfunktion ist in diesem Fall die Gibbs-Energie

$$U - TS - (-p)V = G(T, p, N_w, N_a) \quad (2.45)$$

Hier soll der letztgenannte Fall untersucht werden: Temperaturgleichgewicht und Druckgleichgewicht zwischen System und Umgebung werden angenommen. Das gesuchte Potential ist dann die

Gibbs-Energie  $G$ . Diese soll am Schluss jedoch nicht in ihren „natürlichen Variablen“ ( $T, p, N_w, N_a$ ) dargestellt werden, sondern soll mit einer Parametrisierungsfunktion

$$N_a(T, p, N_w, V) \quad (2.46)$$

in eine Beziehung

$$G(T, p, N_w, V) \quad (2.47)$$

umgewandelt werden, damit während der Kompression das Volumen bei festen  $T, p, N_w$  als Kontrollvariable für den Phasenübergang dienen kann anstelle der Teilchenzahl  $N_a$ . Im Folgenden werden die thermodynamischen Zustandsgleichungen, die Fundamentalgleichungen und schliesslich die gesuchte Gibbs-Energie bestimmt.

### 2.1.2.2. Zustandsgleichungen

Das zuvor betrachtete einkomponentige Van-der-Waals-System hatte drei unabhängige Zustandsgrössen. Zur Bestimmung der Fundamentalgleichung wurden entsprechend drei Gleichungen benötigt: Zwei Zustandsgleichungen, sowie die Homogenitätsbedingung. Das hier vorliegende zweikomponentige System hat vier unabhängige Zustandsgrössen, da ja die Luftteilchenzahl ( $N_a$ ) hinzugekommen ist. Demzufolge werden nun drei Zustandsgleichungen und die Homogenitätsbedingung benötigt. Nachfolgend sollen die neuen drei Zustandsgleichungen, in welchen die Physik des Systems wiedergegeben ist, ermittelt werden.

Die Van-der-Waals Gleichung soll in evidenter Weise auf den Fall zweier Komponenten erweitert werden:

$$\left( p_w + p_a + \frac{a_w}{v_w^2} + \frac{a_a}{v_a^2} + \frac{a_{aw}}{v_a v_w} \right) \cdot (V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a) = (N_a + N_w) \cdot RT \quad (2.48)$$

Für Stickstoff sind die Van-Der-Waals Konstanten wie folgt gegeben (Callen, p. 77):

$$\begin{aligned} N_2 : \quad a_a \left( Pa \times m^6 \right) &= 0.136 \\ b_a \left( 10^{-6} m^3 \right) &= 38.5 \\ c_a (-) &= 2.5 \end{aligned} \quad (2.49)$$

Die Kohäsion des Stickstoffs und auch die Wechselwirkung des Stickstoffs mit Wasser sollen gegenüber der stärkeren Wechselwirkung der Wassermoleküle untereinander in dem Rechenbeispiel vernachlässigt werden, d.h.

$$a_a = a_{aw} \approx 0 \quad (2.50)$$

Unter Verwendung der Definition

$$N \equiv N_a + N_w \quad (2.51)$$

lautet dann die vereinfachte Van-der-Waals-Gleichung:

$$\left( p + \frac{a_w}{v_w^2} \right) \cdot (V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a) = N \cdot RT \quad (2.52)$$

Man kann die Van-der-Waals-Gleichung auch komponentenweise für die Untersysteme von Wasserdampf  $w$  und Stickstoff  $a$  schreiben:

$$\begin{aligned} \left( p_w + \frac{a_w}{v_w^2} \right) \cdot (V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a) &= N_w \cdot RT \\ p_a \cdot (V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a) &= N_a \cdot RT \end{aligned} \quad (2.53)$$

Dabei wurden die beiden Partialdrücke für Luft und Wasserdampf eingeführt, welche sich zum Gesamtdruck addieren:

$$p = p_a + p_w \quad (2.54)$$

In der Tat ergibt sich durch Addition der Gleichungen für die Untersysteme die Gleichung des Gesamtsystems. Leider kommt es bei der Verwendung zweier unabhängiger Gleichungen auch zur Verwendung zweier unabhängiger Zustandsgrößen, nämlich der Partialdrücke  $p_a, p_w$  anstelle des Gesamtdruckes  $p$ . (In extensiven Größen entspricht dies unabhängigen Volumina  $V_w$  und  $V_a$  für das Wasser und das Luftsystem.) Die Auftrennung des Systems in zwei Teilsysteme liefert daher keine neue Zustandsgleichung.

Genau dieselben Betrachtungen können für die Zustandsgleichung der Energie gemacht werden. Die evident verallgemeinerte Energiegleichung lautet:

$$U = c_w N_w \cdot RT + c_a N_a \cdot RT - N_w^2 \cdot \frac{a_w}{V} \quad (2.55)$$

Für die Untersysteme ergibt sich:

$$\begin{aligned} U_a &= c_a N_a \cdot RT \\ U_w &= c_w N_w \cdot RT - N_w^2 \cdot \frac{a_w}{V} \\ U &= U_a + U_w \end{aligned} \quad (2.56)$$

Um die zusätzlich erforderliche unabhängige Zustandsgleichung anzugeben, soll nun auch noch die Entropie durch evidente Verallgemeinerung gewonnen werden. Diese ergibt sich in der Form:

$$\begin{aligned} S_w &= N_w \cdot R \cdot \ln \left( \left( \frac{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a}{N_w} \right) \cdot (c_w RT)^{c_w} \right) + N_w \cdot s_{0,w} \\ S_a &= N_a \cdot R \cdot \ln \left( \left( \frac{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a}{N_a} \right) \cdot (c_a RT)^{c_a} \right) + N_a \cdot s_{0,a} \\ S &= S_a + S_w \end{aligned} \quad (2.57)$$

Mit diesen drei Zustandsgleichungen sollten nun die Fundamentalgleichung und die Gibbs-Energie  $G$  berechenbar sein. Die entsprechende Rechnung ist deutlich aufwendiger als die Rechnung für das einkomponentige System und wird im Detail in Anhang A.1.2 durchgeführt.

### 2.1.2.3. Darstellung des Phasenüberganges 1.Art

Die Gibbs-Energie  $G$ , welche als thermodynamisches Extrempotential den Phasenübergang bei der Kondensation des Wassers im Van-der-Waals-Modell beschreibt, soll nun grafisch dargestellt werden.



Es gibt zwei Darstellungen der Gibbs-Energie:

$$\begin{aligned} G_1 &= \mu_a \cdot N_a + \mu_w \cdot N_w \\ G_2 &= U - TS - (-pV) \end{aligned} \quad (2.58)$$

Mit den expliziten Formeln aus Anhang A.1.2 für die Energie, die Entropie und für die chemischen Potentiale können beide Funktionen verwendet werden. In der Tat ergibt sich auch numerisch, dass diese beiden Funktionen identisch sind.

Die Gibbs-Energiefunktion ist in Abbildung 13 dargestellt. Man sieht, dass die Gibbs-Energie des

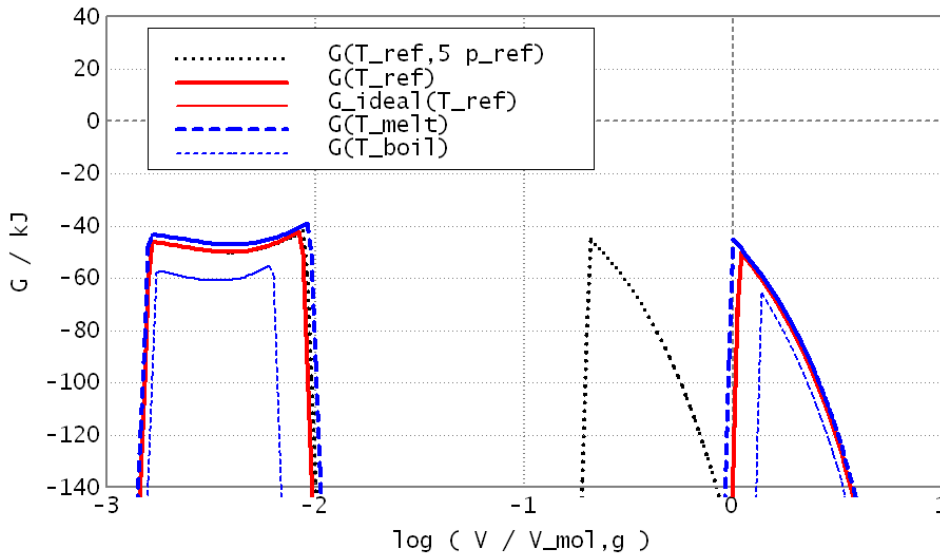


Abbildung 13. Gibbs-Energie in kJ eines Gemisches aus einem Mol Wasser und einer variablen Menge trockener Luft in Abhängigkeit vom Systemvolumen. Das Volumen ist auf das gasförmige Molvolumen (22.4 Liter) bezogen. Die dargestellten Temperaturen sind 0°C, 20°C, 100°C. Der Druck beträgt 1 atm, auch ein Fall mit 5 atm ist dargestellt. Die dicke durchgezogene Kurve ist das Van-der-Waals-Fluid bei 20°C, 1 atm. Bei der Vergleichskurve für das ideale Gas existiert nur der rechte Peak und fällt mit der Van der Waals-Kurve zusammen

Zweikomponentensystems genau wie die freie Energie im Fall des vorher betrachteten Einkomponentensystems ein Minimum bei kleinerem Volumen aufweist, welches dem kondensierten Zustand entspricht. Für grosse Volumina nimmt die Gibbs-Energie monoton ab; der stabile Zustand bei unendlich grossem Volumen entspricht also dem Wasserdampf, welcher sich unendlich fein in die Luftatmosphäre verteilt hat. Bei Variation der Temperatur zwischen dem Schmelzpunkt (0°C) und dem Siedepunkt (100°C) liegen die Kurven noch relativ dicht an der Referenzkurve ( $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $p = 1.013 \text{ bar} = 1 \text{ atm}$ ). Bei einer Erhöhung des Druckes von 1 atm auf 5 atm kommt es zu einer deutlicheren Abweichung.

Das ideale System fällt im gasförmigen Bereich mit dem Van-der-Waals-System zusammen. Ein separates Minimum bei kleinerem Volumen gibt es nicht, sodass das ideale Gas nicht kondensieren kann.

Es ist auffallend, dass die Gibbs-Energie nicht über den ganzen Volumenbereich definiert ist. Der Grund liegt darin, dass bei der Kompression von einem Mol Wasserdampf auf ein Volumen kleiner als das Molvolumen  $V_{\text{mol,g}} = 22.4 \text{ Liter}$  der Druck des Wasserdampfes alleine bereits

größer wird als der Atmosphärendruck. Man versteht dies genauer, wenn man die Parametrisierungsfunktion  $N_a(T, p, N_w, V)$  untersucht. Sie ist in Abbildung 14 dargestellt. Die Kurve zeigt

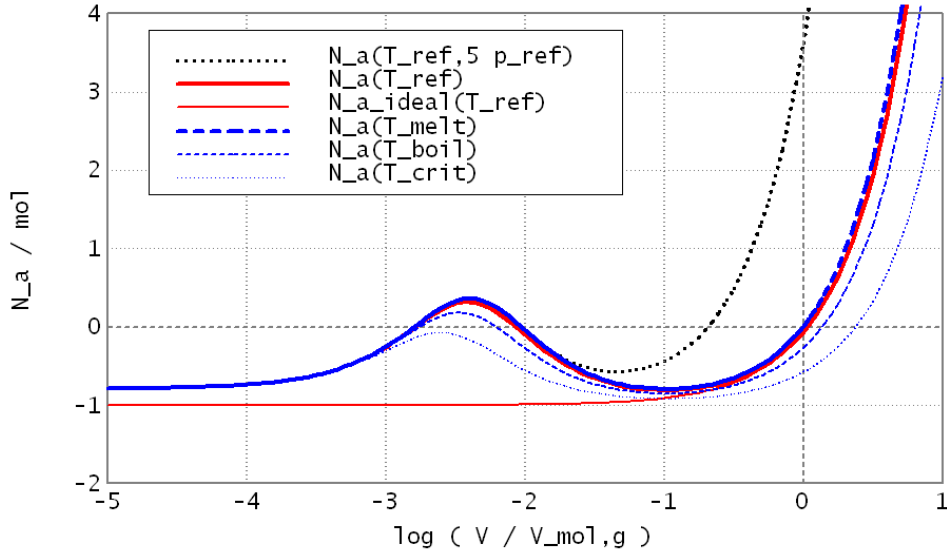


Abbildung 14. Teilchenzahlen  $N_a$  in mol der Teilchen trockener Luft eines Gemisches aus einem Mol Wasser und einer variablen Menge trockener Luft in Abhängigkeit vom Systemvolumen. Das Volumen ist auf das gasförmige Molvolumen (22.4 Liter) bezogen. Die dargestellten Temperaturen sind 0°C, 20°C, 100°C, 374°C, 700°C. Der Druck beträgt 1 atm, auch ein Fall mit 5 atm ist dargestellt. Die dicke durchgezogene Kurve ist das Van-der-Waals-Fluid bei 20°C, 1 atm. Die dünne Kurve ist die Vergleichskurve für das ideale Gas

die Luftteilchenzahl  $N_a$  im System in Abhängigkeit vom Systemvolumen bei der festen Zahl von Wasserteilchen  $N_{ref,w} = 1$  mol. Je größer das Systemvolumen, desto mehr Stickstoffteilchen werden benötigt, um den konstanten Gesamtdruck  $p_{ref} = 1$  atm aufrechtzuerhalten. Ist das Volumen gleich dem gasförmigen Molvolumen, also  $V/V_{mol,g} = 1$ , dann wird der Druck allein durch die Wasserteilchen, d.h. durch den Wasserdampfdruck  $p_w$  aufgebaut. Die Zahl  $N_a$  der im Volumen befindlichen Luftteilchen ist demnach Null. Falls das Volumen noch kleiner wird, dann werden die Wasserteilchen noch weiter komprimiert. Allein aufgrund der Wasserteilchen steigt der Druck über den Atmosphärendruck. Die Luftteilchenzahl muss nun mathematisch negativ werden, damit der Gesamtdruck gleich dem Atmosphärendruck bleibt.

Betrachtet man das System bei einem höheren Gesamtdruck von z.B. 5 Atmosphären, so kann man das Volumen noch deutlich weiter verkleinern, bevor es zu einer negativen Luftteilchenzahl kommt.

Beim Van-der-Waals-Fluid senken der Binnendruck bzw. die intermolekularen Bindungskräfte mit der Bindungsenergiekonstante  $a_w$  den nach aussen wirkenden Gesamtdruck ab. Daher gibt es bei kleineren Volumina (im Kondensationsbereich bei  $V \approx V_{mol,w\ell}$ ) noch einmal eine Region, in welcher eine positive Zahl von Luftmolekülen benötigt wird, um den nach aussen wirkenden Atmosphärendruck  $p_{ref}$  aufzubauen.

Im Falle des idealen Gases (dünn gezeichnete Vergleichskurve) nähert sich die Teilchenzahl für kleine Volumina dem Wert von  $N_a = N_{ref,w} = -1$  mol an und es gibt bei kleineren Volumina keine Region mit positiver Luftteilchenzahl.

Vergleicht man die dargestellten Kurven für die Gibbs-Energie  $G$  und für die Luftteilchenzahl  $N_a$ ,

so kommt man zu dem einleuchtenden Ergebnis, dass die Gibbs-Energie nur in dem physikalisch sinnvollen Bereich positiver Luftteilchenzahlen definiert ist.

Die Definitionslücke für die Gibbs-Energie spiegelt offensichtlich einen sehr allgemeinen Sachverhalt wieder: Verlässt man durch Umparametrisierung den Satz der natürlichen Zustandsgrößen des betrachteten thermodynamischen Potentials,<sup>22</sup> hier also

$$G(T, p, N_w, N_a) \rightarrow G(T, p, N_w, V) \quad (2.59)$$

so kann es zu Definitionslücken im thermodynamischen Potential kommen, weil die nun willkürlich gewählten Zustandsgrößen in bestimmten Fällen keinen physikalischen Systemzustand mehr beschreiben.

#### 2.1.2.4. Phasenübergang in einem endlichen Volumen

Wie im Fall des einatomigen Van-Der-Waals-Gases soll auch hier der Einschluss in ein endliches Volumen mit äusseren Wänden (z.B. Materialporen) untersucht werden. Bei Vergrößerung des Systemvolumens über das willkürlich angenommene maximale Raumvolumen hinaus kommt es zum Aufbau einer mechanischen Zusatzenergie (Dehnung der Wände.) Die Entropie, welche lediglich von dem temperaturabhängigen Energieanteil abhängt, bleibt unverändert.

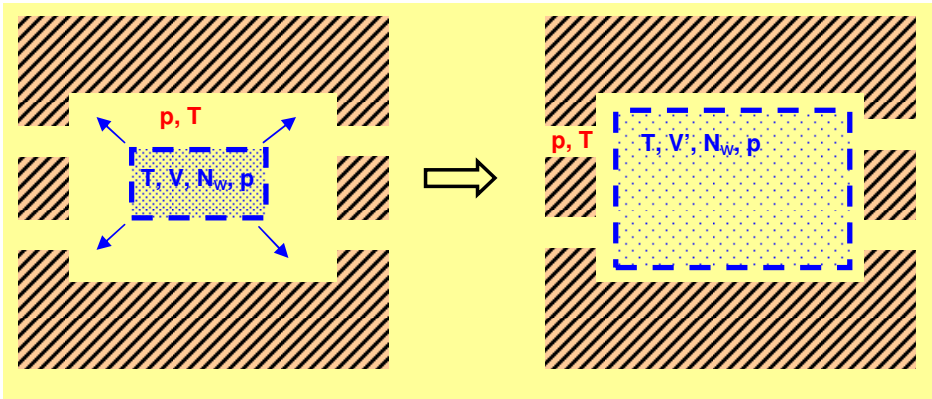


Abbildung 15. Im Modell vorgestellter Prozessverlauf: Ein homogenes Van-der-Waals-Fluid ist in einem Hohlraum gegebenen Volumens  $V_{wall}$  eingeschlossen und dehnt sein Volumen aus, bis es an die Behälterwände stösst. Werden dabei die Behälterwände gedehnt, entsteht Dehnungsenergie. Aus der Umgebung strömt trockene Luft in das Hohlraumvolumen und auch in das Systemvolumen (variable Teilchenzahl  $N_a$ ), sodass überall ein konstanter Druck herrscht; des weiteren herrscht Temperaturgleichgewicht.

Die Formel für die Wandenergie und die Modifikationen der Formeln für Energie und Gibbs-Energie sind identisch mit denen in Abschnitt 2.1.2.4. Für die Dehnungskonstante der Wand und die Grösse des einschliessenden Volumens werden die folgenden Parameter angenommen:

$$K_{wall} = 3 \times 10^6 \text{ Pa} \quad V_{wall,0} = 2.6 \cdot V_{mol,g} \quad (2.60)$$

In Grafik 16 ist die sich ergebende Gibbs-Energie dargestellt. Es ergibt sich nun wieder ein Doppelmuldenpotential, ähnlich wie im Fall des Einkomponentensystems. Das eine Minimum bei

<sup>22</sup> Was „natürliche“ Zustandsgrößen sind, kann man allgemein erst im Zusammenhang mit der Legendre-Transformation verstehen (Abschnitt 2.3.1.)

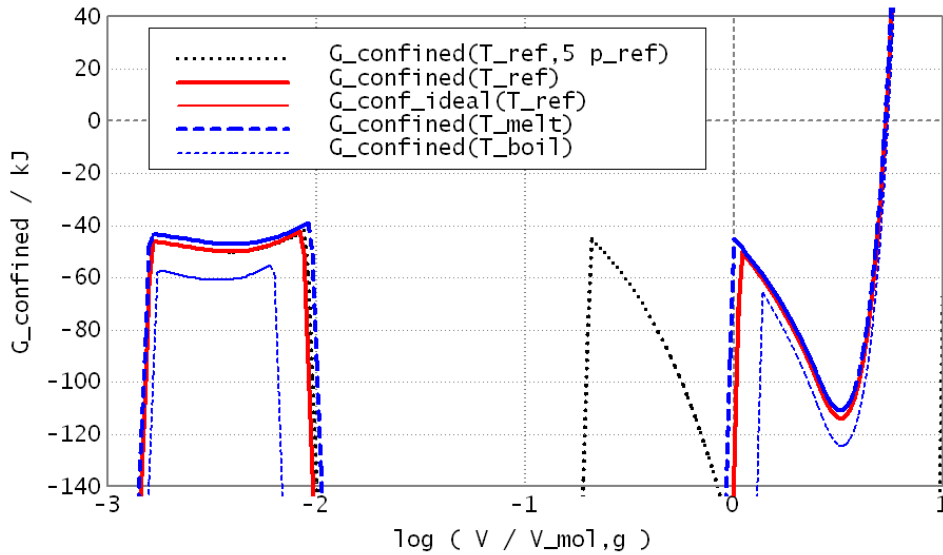


Abbildung 16. Gibbs-Energie in kJ eines Gemisches aus einem Mol Wasser und einer variablen Menge trockener Luft in Abhängigkeit vom Systemvolumen. Ein einschliessendes Volumen („Confinement“) einer Grösse von  $2.6 \cdot V_{mol,g}$  wurde angenommen. Das Systemvolumen ist auf das gasförmige Molvolumen (22.4 Liter) bezogen. Die dargestellten Temperaturen sind 0°C, 20°C, 100°C. Der Druck beträgt 1 atm, auch ein Fall mit 5 atm ist dargestellt. Die dicke durchgezogene Kurve ist das Van-der-Waals-Fluid bei 20°C, 1 atm. Bei der Vergleichskurve für das ideale Gas existiert nur der rechte Peak und fällt mit der Van der Waals-Kurve zusammen.

kleinem Volumen entspricht dem kondensierten Zustand. Das andere Minimum entspricht dem Zustand, wo die Wasser- und Stickstoffmoleküle als ein nahezu ideales Gasgemisch sich im ganzen zur Verfügung stehenden Raum  $V_{wall,0}$  gleichmässig verteilen. Wiederum ist der Übergangsbereich zwischen den beiden Minima nicht vollständig definiert; die Erklärung wurde im vorangegangenen Abschnitt gegeben.

Offensichtlich gilt allgemein: Wenn das Systemvolumen das Porenvolumen übersteigt (oder wenn die Menge kondensierten Wassers den Sättigungswassergehalt übersteigt), dann kommt es zum Aufbau einer positiven Wandenergie. Das thermodynamische Potential steigt dann steil an.

In zukünftigen Berechnungen wird die Betrachtung des einschliessenden Porenvolumens und der Wandenergie weggelassen.

### 2.1.3. Grenzen des Van-Der-Waals-Modells

Die bei den vorangegangenen Berechnungen getroffene Annahme, dass während der Kompression das System homogen bleibt und dass an jedem Ort im System die gleiche Teilchendichte herrscht, ist nicht realistisch.

Die beiden Aggregatzustände (flüssig und gasförmig) stellen nach dem Van-Der-Waals-Modell zwei stabile Grenzzustände ein- und desselben Systems dar. Dieses System wird auch als „Fluid“ bezeichnet (Baehr, 2002, S.13), (Callen, 1985, S.121-122). In beiden Aggregatzuständen bewegen sich die Teilchen frei und ungeordnet. Oberhalb des kritischen Punktes, d.h. oberhalb einer kritischen Temperatur oder eines kritischen Druckes gibt es keine Unterscheidung zwischen flüssiger und gasförmiger Phase mehr. Wie in Grafik 17 dargestellt, kann man das flüssige System sowohl durch

einen diskontinuierlichen Übergang (Phasenübergang), als auch durch einen kontinuierlichen Übergang in das gasförmige System überführen.

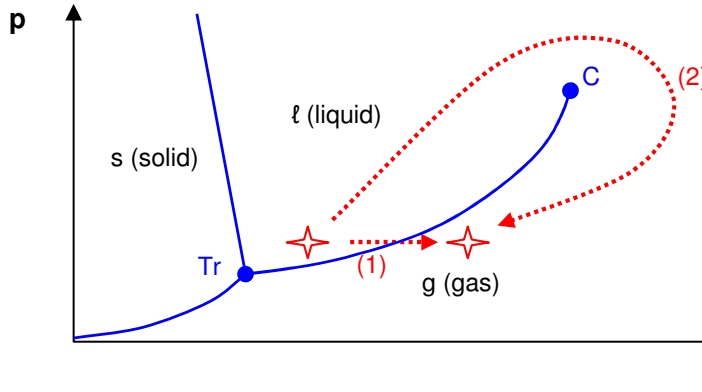


Abbildung 17. Phasendiagramm von Wasser (schematisch). Dargestellt der Tripelpunkt  $T_r$  bei  $273.16\text{ K} = 0.01\text{ °C}$ ,  $611\text{ Pa} = 0.06\text{ bar}$ , sowie der kritische Punkt  $C$  bei  $647\text{ K} = 374\text{ °C}$ ,  $22.1\text{ MPa} = 220\text{ bar}$ . Dargestellt zwei Prozesskurven, welche effektiv einer Verdampfung entsprechen: Ein unstetiger Übergang (Phasenübergang 1. Art) zwischen Dampf- und Flüssigphase (1) und ein kontinuierlicher Übergang, welcher den kritischen Punkt umrundet (2).

Beim kontinuierlichen Übergang bleibt das System homogen. Beim diskontinuierlichen Phasenübergang 1. Art kommt es auf der Phasengrenzlinie zum Zerfall des Systemzustandes in zwei getrennte, koexistierende Phasen.<sup>23</sup> Im hier vorliegenden bauphysikalischen Fall werden weder der Druck noch die Temperatur des kritischen Punktes erreicht und es liegt immer der diskontinuierliche Übergang vor - selbst innerhalb des porösen Mediums, wo aufgrund der Porenwechselwirkung die Zustandsgleichungen der Kondensatphase und damit auch das Phasendiagramm deutlich modifiziert werden.

Im Van-der-Waals'schen Modell wird der gesamte Zustandsbereich des Fluids durch drei feste Parameter beschrieben: Bindungsenergie  $a_w$ , Kovolumen  $b_w$  und Wärmekapazität  $c_w$ . Alternativ können auch die drei Parameter: Kritische Temperatur  $T_{crit}$ , kritischer Druck  $p_{w,crit}$  und wiederum Wärmekapazität  $c_w$  verwendet werden. So gesehen gibt das Modell besonders genau das Verhalten des Systems nahe dem kritischen Punkt wieder, also im Fall des Wassers bei hohen Temperaturen und Drücken.

Das Van-der-Waals-Modell ist nicht darauf ausgelegt, bei sehr kleinen Abständen Bindungsenergien richtig zu beschreiben. In den vorangegangenen Abschnitten konnte man sehen, dass die Lage der Potentialminima nicht den richtigen Wert des Molvolumens von kondensiertem Wasser ( $V_{mol,w\ell} = 18\text{ mL/Mol}$ ) wiedergab.

Poole et al. (1994) zeigen, dass sich durch die Berücksichtigung der Wasserstoffbrückenbindungen (HB = hydrogen bridge) zwischen den Molekülen die Minima der Potentialfunktionen erheblich gegenüber dem Van-der-Waals-Modell verschieben. Zu der freien Energie  $F_{VDW}$  wird noch ein kurzreichweitiger Term  $F_{HB}$  für die Bindungen hinzugefügt:

$$F = F_{VDW} + 2 \cdot F_{HB} \quad (2.61)$$

<sup>23</sup> Es gibt wie bekannt noch den Phasenübergang 2. Art. Dieser führt nicht über die Phasengrenzlinie und umrundet auch nicht den kritischen Punkt, sondern führt über den kritischen Punkt hinweg. Am kritischen Punkt kommt es nicht zum Zerfall in zwei getrennte Phasen. Stattdessen ergeben sich sehr starke Dichtefluktuationen; das Wasser wird undurchsichtig.

$F_{HB}$  ergibt sich aus einem Modell für die Stärke und die Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen. Im Ergebnis erhält man unter anderem das korrekte Molvolumen bzw. die korrekte flüssige Wasserdichte von 1 g/cm (Poole et al., 1994, Fig.1c).

Für die Bauphysik ist es sinnvoller, die flüssige und die gasförmige Phase getrennt in einem kleinen Temperatur- und Druckbereich zu beschreiben. Für die Gasphase ist dann das Modell des idealen Gases ausreichend. Die Flüssigphase wird für den kleinen Temperatur- und Druckbereich mit konstanter Dichte und Wärmekapazität experimentell parametrisiert („Lineares Modell“, siehe unten). Das Van-der-Waals-Modell bleibt jedoch bedeutsam, weil es einen Einblick in das physikalische Zustandekommen der thermodynamischen Zustandsgrößen und Potentiale gewährt.

## 2.2. Das poröse Medium als Multiphasensystem

In diesem Abschnitt soll das poröse Medium als Multiphasensystem eingeführt werden. Die feste Phase, die Kondensatphase und die Gasphase liegen miteinander vor. Zunächst werden in einem knappen Überblick die physikalischen Grundannahmen beschrieben, sofern sie für die Etablierung des thermodynamischen Systems erforderlich sind. Genauere Erläuterungen erfolgen dann im weiteren Verlauf des Textes.

### 2.2.1. Physikalische Grundannahmen

Wie üblich, wird das poröse Medium aus Untersystemen zusammengesetzt. Die Unterteilbarkeit des Systems sei wie folgt gegeben: Gasförmige Luft, gasförmiger Wasserdampf, Kondensat (flüssig + sorbiert + chemisch gebunden) und feste Materialsubstanz.

Die gasförmigen Untersysteme werden üblicherweise durch das Modell des idealen Gases beschrieben. Das Gas bildet in der Modellbeschreibung ein zusammenhängendes Netzwerk im ganzen porösen Medium (Gasperkolationsnetzwerk). Die von aussen angelegte relative Luftfeuchte kann jeden Punkt im porösen Medium erreichen. Gleiches gilt für die trockene Luft bzw. den Gasdruck  $p_g$ . Abweichungen von dieser Annahme treten im hochfeuchten Bereich auf; sie können über eine Theorie abhängiger Domänen oder eine Netzwerktheorie erfasst werden (Abschnitt 3.5.5). Eine Hysterese des Feuchte-transportes (Abschnitt 1.4), also ein endlicher Dampfdiffusionswiderstand, soll für die lokale Materialcharakterisierung ebenfalls nicht betrachtet werden; sie ist durch ein Transportmodell zu berücksichtigen (Abschnitt 5.7).

Die Beschreibung der kondensierten Phase geht bis heute meistens vom Kapillarkondensationsmodell aus, welches von Lord Kelvin entwickelt wurde (Thomson, 1871). Darin wird die Feuchtespeicherung im porösen Mediums durch kapillare Kondensation beschrieben. Die wichtigste Erweiterung ist das BJH-Modell (Barrett, Joyner, Halenda, 1951), in welchem auch die Oberflächenkondensation an den Porenwänden mit eingeschlossen ist (Abschnitt 3.1.2). In beiden Fällen ist das Kondensat eine inkompressible Flüssigkeit, welche eine zusätzliche Oberflächenbindungsenergie an den Porenwänden erfährt. In der hier durchgeführten Modellierung wird anstelle der Oberflächenbindungsenergie eine beliebige (freie) Porenwechselwirkungsenergie angenommen. Auch die Energie der chemischen Bindung oder die Einlagerung in Mikroporen ist denkbar.

Im nichthysteretischen Fall hat die flüssige Phase ein einheitliches chemisches Potential, und es besteht ein Verdampfungs-gleichgewicht mit der Gasphase. Die Hysterese der Feuchtespeicherung im Mehrphasensystem kommt gänzlich durch die Porenwechselwirkungsenergie zustande.

Die Berücksichtigung der Hysterese wird in physikalisch-thermodynamisch basierten Modellen mit Hilfe der Domänentheorie realisiert (Everett et al., 1952, 1954a/b, 1955), (Abschnitte 3.5 und 5.1.6). Bei hinreichend einfachen Domänen wird nur ein Feuchtegehalt als unabhängige Zustandsgrösse benötigt (Beispiele in Abschnitt 3.4). Für die Beschreibung der Hysterese soll angenommen werden, dass die Kondensatmenge bzw. der Feuchtegehalt von der angelegten relativen Luftfeuchte unabhängig ist, daher gibt es kein Verdampfungs-gleichgewicht zwischen



Flüssig- und Gasphase. Wenn ein System betrachtet wird, welches mehrere unterschiedliche Domänen enthält, dann müssen mehrere Feuchtegehalte berücksichtigt werden. Für die Auswertung der hier durchgeführten Messung stellt sich heraus (Abschnitt 5.2), dass man vier unabhängige Feuchtegehalte im hygroskopischen Bereich braucht.

Mit erstaunlicher Allgemeinheit ist die Dichte der Kondensatphase  $\rho_{wl}$  im porösen Medium gleich der freien Wasserdichte  $\rho_{free, wl}$ . Dies gilt bei hohen Feuchtegehalten nach der „Gurvich-Regel“ und bei der Oberflächenadsorption ebenfalls nach den Ergebnissen von verschiedenen molekulardynamischen Simulationen. Auch der grosse kapillare Unterdruck in sehr kleinen Poren beeinflusst die Dichte des Wassers nicht allzu stark. (Details siehe Anhang A.1.10.1.)

Das poröse Medium selbst soll als inert angenommen werden. Das bedeutet, dass sein Zustand nur von der Temperatur - also der in ihm gespeicherten Entropie - abhängt. Seine Eigenschaften sollen ortsunabhängig sein: Homogenität des Materials. Die fluiden Untersysteme (Gas- und Kondensatphase) bewegen sich dann im festen Untersystem wie in einer Art „Äther“. Das feste Untersystem kann ausserdem quellen und schwinden, sowie Wasserteilchen durch Absorption oder chemische Reaktion aufnehmen.

Die meisten Modelle behandeln Adsorption und Wechselwirkungseffekte durch die Einführung von separaten Systemen für die Grenzflächen, z.B. Gibbs (1877), dargestellt in Rouquerol et al. (1999, Kap.2, Fig.2.1), sowie Hassanizadeh und Gray (1990, 1991). Im dem hier vorgestellten Modell sollen das Kondensatsystem und das Oberflächensystem bzw. die Porenwechselwirkungsenergie als einheitliches System behandelt werden. Das ist möglich, weil der Zustand des Oberflächensystems durch die Zustandsgrössen der Kondensatphase beschrieben werden kann (Abschnitt 2.2.2.1f.)

Die zu entwickelnde Beschreibung soll zwei physikalischen Fällen gleichzeitig gerecht werden. Im einen Fall geht es um ein kleines repräsentatives Elementarvolumen ( $REV$ ) innerhalb des Materials mit einem Volumen  $V_{REV}$ , welches von gleichartigen Volumina umgeben ist (siehe die Figur 18.)

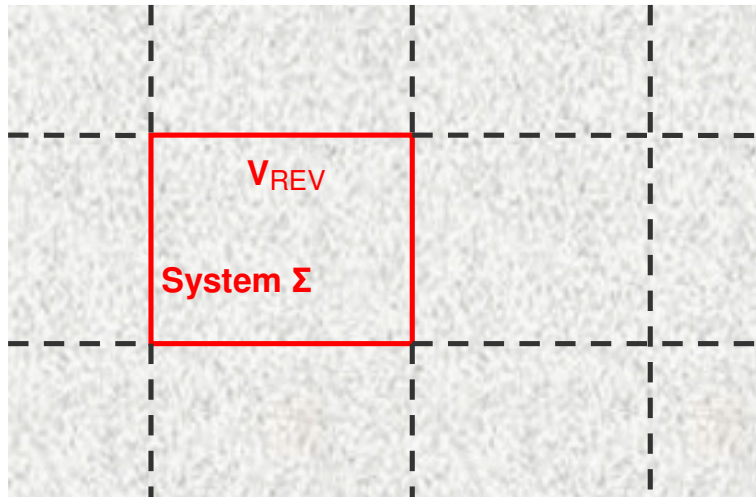


Abbildung 18. Volumenelement ( $REV$ ) mit homogenen Materialeigenschaften, isotherm, isohygrisch innerhalb eines eingegrenzten Raumes im porösen Medium

Im zweiten Fall (siehe die Abbildung 19) wird ein makroskopischer Probekörper in einem homogenen Aussenklima betrachtet. Die entscheidende Annahme ist hierbei, dass der Klimawechsel langsam erfolgt (in diesem Fall Monate), sodass die anliegende Klimabedingung ( $T, p_{wg}, p_g$ ) das ganze Material durchdringt. Es tritt dann keine Hysterese des Wärme- Feuchte- und Lufttransportes mehr auf. In diesem Fall kann der ganze Probenkörper als ein grosses  $REV$  angesehen werden.



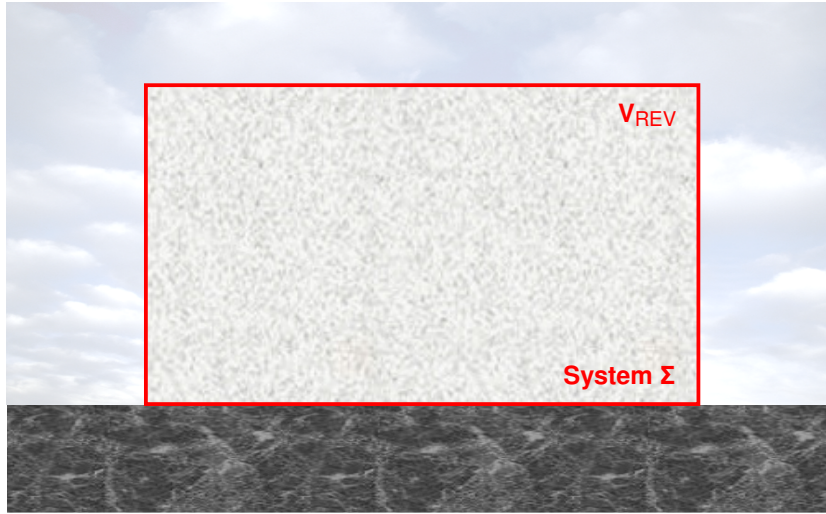


Abbildung 19. Makroskopischer Probekörper (homogenes Material, isothermer und isohygrischer Zustand) in externem Klima

Die beiden betrachteten Fälle unterscheiden sich demnach nur durch die angelegte Randbedingung (Nachbarvolumenelemente oder Aussenklimareservoir.) *Innerhalb* der Systemgrenzen werden beide Systeme durch die gleichen Zustandsgrößen und Funktionen beschrieben, insbesondere durch die gleichen Fundamentalgleichungen für die Energie  $U$  und die Entropie  $S$ .

## 2.2.2. Das thermodynamische System

### 2.2.2.1. Gesamtsystem und Untersysteme

Bei Mehrphasensystemen kann üblicherweise das Gesamtsystem  $\Sigma$  in Untersysteme  $\Sigma_i$  unterteilt werden, welche die jeweiligen Phasen bzw. Komponenten repräsentieren, beschrieben durch die Indizes  $ag, wg, w\ell, ms$ :

$$\begin{aligned}\Sigma &= \Sigma_g + \Sigma_\ell + \Sigma_s \\ &= \Sigma_{wg} + \Sigma_{ag} + \Sigma_\ell + \Sigma_s\end{aligned}\tag{2.62}$$

Das jeweils betrachtete Gesamtsystem erhält keinen Index. Die Nomenklatur der Indizes enthält im ersten Buchstaben jeweils die chemische Komponente ( $w$  = water,  $a$  = dry air,  $m$  = material) und im zweiten Buchstaben die Phase ( $g$  = gas,  $\ell$  = liquid/condensate,  $s$  = solid). Zwischen den Indizes gelten die folgenden Beziehungen:

$$\begin{aligned}g &= wg + ag = (w + a)g \\ \ell &= w\ell \\ s &= ms \\ w &= wg + w\ell = w(g + \ell)\end{aligned}\tag{2.63}$$

Dabei wird ausgenutzt, dass die kondensierte und die feste Phase jeweils nur aus einer Komponente ( $w\ell$  bzw.  $ms$ ) besteht. Die gesamte Wassermenge ( $w$ ) ist die Summe aus der gasförmigen und der kondensierten Phase.

Das „totale“ System (*tot* = total) ist die Kombination von jeweils betrachtetem Gesamtsystem und der Umgebung (*env* = environment):

$$\Sigma_{tot} = \Sigma + \Sigma_{env} \quad (2.64)$$

Zu den Phasen kommen im Prinzip die Grenzflächen  $\ell g, \ell s, g s$  zwischen den Phasen noch hinzu. Dies wird später diskutiert. Entropie  $S$  und Energie  $U$  sind extensive Grössen, d.h. sie ergeben sich bei Systemkopplung als Summen der Einzelgrössen der Untersysteme:

$$\begin{aligned} S &= S_{wg} + S_{ag} + S_{\ell} + S_s \\ U &= U_{wg} + U_{ag} + U_{\ell} + U_s \end{aligned} \quad (2.65)$$

Für die Entropie lässt sich die Extensivität aus ihrer allgemeinen statistischen Definition herleiten (Reif, 1987, Kap.2). In der makroskopischen Thermodynamik muss sie als Postulat eingeführt werden (Callen, 1985, S.28).

Bedingung für die Aufteilung in unabhängige Untersysteme ist, dass vor der Kopplung (d.h. Einführung von gemeinsamen Systemgrenzen und Austauschprozessen) Energie und Entropie der Untersysteme durch einen getrennten Satz von Zustandsgrössen beschreibbar sind, welche sich auf das jeweilige System beziehen und welche in jedem System unabhängig von den Variablen der anderen Systeme variiert werden können.

Bei dem idealen Gasgemisch aus Wasserdampf und trockener Luft ( $wg + ag$ ) werden Temperaturgleichgewicht  $T_{ag} = T_{wg} = T$  und identische Systemgrenzen  $V_{ag} = V_{wg} = V_g$  angenommen. Für die Energie erhält man dann die extensive Beziehung:

$$\begin{aligned} U_g &= U_{wg}(T_{wg}, N_{wg}, V_{wg}) + U_{ag}(T_{ag}, N_{ag}, V_{ag}) \\ &= U_{wg}(T, N_{wg}, V_g) + U_{ag}(T, N_{ag}, V_g) \end{aligned} \quad (2.66)$$

Für die Entropie erhält man:

$$\begin{aligned} S_g &= S_{wg}(T_{wg}, N_{wg}, V_{wg}) + S_{ag}(T_{ag}, N_{ag}, V_{ag}) \\ &= S_{wg}(T, N_{wg}, V_g) + S_{ag}(T, N_{ag}, V_g) \end{aligned} \quad (2.67)$$

Verwendet man z.B. statt der getrennten Teilchenzahlen  $N_{wa}, N_{wg}$  die Gesamtteilchenzahl  $N_g$  als Zustandsgrösse in den Untersystemen, dann können die Systeme nicht mehr vollständig entkoppelt werden. Die Additivität wird verletzt, indem ein zusätzlicher Term  $S_{mix,g}$  entsteht, die sog. „Mischungsentropie“ (Callen, 1985, Gl. 3.39f.):

$$S_g = S_{wg}'\left(T, V_g, \frac{N_{wg}}{N_g}, \mathbf{N_g}\right) + S_{ag}'\left(T, V_g, \frac{N_{ag}}{N_g}, \mathbf{N_g}\right) + S_{mix,g}\left(\frac{N_{ag}}{N_g}, \frac{N_{wg}}{N_g}, N_g\right) \quad (2.68)$$

Zusammengefasst lässt sich sagen: Die getrennt gedachten Untersysteme  $\alpha, \beta$  müssen von verschiedenen extensiven Variablensätzen  $\vec{X}_{\alpha}$  und  $\vec{X}_{\beta}$  abhängen, Insgesamt sollte die Systemunterteilung so vorgenommen werden, dass möglichst wenige Untersysteme vorhanden sind, welche ihrerseits jeweils von möglichst wenigen Zustandsgrössen abhängen.

### 2.2.2.2. Extensive Zustandsgrössen der Untersysteme

*Festes System:*

Die Zustandsgrößen des festen Systems  $\Sigma_s$  sind das Referenzvolumen  $V_{REV,s}$ , also die Größe des betrachteten Bereiches im Probekörper und die Entropie  $S_s$ , welche die Erwärmung berücksichtigt:

$$\Sigma_s = \Sigma_s(S_s, V_{REV,s}) \quad (2.69)$$

Falls Quellen und Schwinden des Materials berücksichtigt werden soll, ist es sinnvoller, statt eines volumenmäßig konstanten Referenzbereiches einen materialkonstanten Referenzbereich mit konstanter molarer Teilchenzahl  $N_{ms}$  (oder konstanter Feststoffmasse  $M_{ms}$ ) zu wählen, sodass das Systemvolumen sich zusammen mit dem Material ausdehnt bzw. zusammenzieht. Damit ergibt sich alternativ:

$$\Sigma_s' = \Sigma_s'(S_s, N_{ms}) \quad (2.70)$$

Die molare Teilchenzahl  $N$  definiert sich aus der absoluten Teilchenzahl mit Hilfe der Avogadro-Konstante. In dieser Arbeit wird die absolute Teilchenzahl mit  $N_\#$  bezeichnet, um sie von der molaren Teilchenzahl  $N$  zu unterscheiden:<sup>24</sup>

$$N_{ms} = N_{avogadro} \cdot N_{\#,ms} \quad (2.71)$$

Entsprechend wird wie üblich die Molmasse aus der Molekülmasse definiert:

$$M_{mol,m} = N_{avogadro} \cdot M_{molecule,m} \quad (2.72)$$

Die Zahl der Materialteilchen  $N_{ms}$  und das Referenzvolumen  $V_{REV,s}$  stehen miteinander wie folgt in Beziehung. Zunächst berechnet sich die Materiemasse bzw. Trockenmasse  $M_{ms}$  gemäß

$$M_{ms} = N_{ms} \cdot M_{mol,m} \quad (2.73)$$

Die Rohdichte ist definiert als Trockenmasse durch Referenzbereich:

$$\rho_{REV,m} = M_{ms} / V_{REV,s} \quad (2.74)$$

Insgesamt ergibt sich die folgende Beziehung:

$$V_{REV,s} = N_{ms} (V_{REV,s}) \cdot M_{mol,m} / \rho_{REV,m} \quad (2.75)$$

Das Ausdehnungsvolumen  $V_{REV,s}$  und die Teilchenzahl  $N_{ms}$  sind also abhängige Zustandsgrößen. Erlaubt man allerdings im Modell ein feuchtebedingtes Quellen und Schwinden des Materials, dann ist die Rohdichte des Materials variabel und hängt von dem Feuchtegehalt und somit von dem Zustand der Kondensatphase ab. Die Abhängigkeit von Energie  $U_s$  und Entropie  $S_s$  vom Quellzustand soll hier jedoch vernachlässigt werden.<sup>25</sup>

24 In der Literatur wird oft (aber nicht immer) das griechische  $\nu$  anstelle von  $N$  verwendet, wenn die Teilchenzahl in Mol gemeint ist. Da bei der absoluten Teilchenzahl und der Teilchenzahl in Mol nur ein Einheitenunterschied vorliegt (Teilchenzahl normiert auf 1 bzw. auf  $N_{avogadro}$ ), könnte in beiden Fällen  $N$  für die Bezeichnung verwendet werden. Die Erfordernis,  $N_\#$  für die absolute Teilchenzahl zu definieren, ist auf die bedauerliche Konvention zurückzuführen, dass die absolute Teilchenzahl einheitenlos definiert ist. Ansonsten wäre aus der Einheit von  $N$  jeweils die Definition ablesbar. Das Problem setzt sich in der idealen Gasgleichung fort; dort gibt es zwei übliche Schreibweisen; zum einen  $p \cdot V = NkT$  (mit  $N$  als absoluter Teilchenzahl) und zum anderen  $p \cdot V = \nu RT$  (mit  $\nu$  als molarer Teilchenzahl). Auch die Boltzmann-Konstante  $k$  und die ideale Gaskonstante  $R$  unterscheiden sich wegen  $R = k \cdot N_{avogadro}$  eigentlich nur durch die Einheit.

25 Thermodynamisch müsste sich der Quellzustand des Materials bzw. dessen Volumen  $V_{REV,s}$  aus einem Minimumprinzip der Energie oder einem Maximumprinzip der Entropie ergeben, daher sind Energie und Entropie natürlich vom Quellzustand abhängig. In dieser Arbeit wird jedoch der Quellzustand als eine empirisch gegebene Kenngröße aufgefasst.

### Kondensatsystem:

Beim kondensierten System gibt als unabhängige Zustandsgrößen zunächst die Entropie  $S_\ell$  für die Erwärmung und die molare Anzahl der kondensierten Wasserteilchen  $N_{w\ell}$  bzw. die Kondensatmasse  $M_{w\ell}$ . Diese sind wieder verknüpft über die Molmasse des Wassers:

$$M_{w\ell} = M_{mol,w} \cdot N_{w\ell} \quad (2.76)$$

mit

$$M_{mol,w} = M_{molecule,w} \cdot N_{avogadro} = 18 \text{ g} \quad (2.77)$$

In einem porösen Medium bzw. einem Mehrphasensystem gibt es prinzipiell für jede Phase zwei unabhängige Volumina: Zum einen das Reinvolumen der Phase, also in diesem Fall das Volumen  $V_\ell$  der Kondensatphase. Es wird über die Reindichte  $\rho_{w\ell}$  des Wassers aus der absorbierten Feuchtemenge berechnet:

$$V_\ell = M_{w\ell} / \rho_{w\ell} = N_{w\ell} \cdot M_{mol,w} / \rho_{w\ell} \quad (2.78)$$

mit der konstant angenommenen Reindichte (Anhang A.1.10.1):

$$\rho_{w\ell} \equiv M_{w\ell} / V_\ell \approx \rho_{free,w\ell} = 1000 \text{ kg/m}^3 \quad (2.79)$$

Zum anderen ist wieder das Referenzvolumen zu berücksichtigen, also im vorliegenden Fall das Gebiet  $V_{REV,\ell}$  des porösen Mediums, in welchem sich das Kondensat befindet. Wie bei der festen Phase lässt sich dieses Gebiet materialkonstant beschreiben, und zwar durch die molare Teilchenzahl  $N_{m\ell}$  oder die Masse  $M_{m\ell}$  des festen Materials, welche sich in dem Gebiet befindet. Die Materialteilchen selbst sind nicht Bestandteil des kondensierten Systems, da ihre Eigenenergie und -entropie im festen System enthalten ist. Bei festem  $N_{m\ell}$  dehnt sich das Volumen  $V_{REV,\ell}$  automatisch mit aus und zieht sich zusammen, wenn das Material quillt und schwindet. Die Umrechnung zwischen den beiden Zustandsgrößen erfolgt wieder über die Rohdichte und die Molmasse des Materials, genau wie zuvor beim festen System:

$$\begin{aligned} V_{REV,\ell} &= M_{m\ell} / \rho_{REV,m} \\ &= N_{m\ell} (V_{REV,\ell}) \cdot M_{mol,m} / \rho_{REV,m} \end{aligned} \quad (2.80)$$

Das Bezugsvolumen der Kondensatphase  $V_{REV,\ell}$  muss nicht notwendig mit dem Bezugsvolumen der festen Phase  $V_{REV,s}$  übereinstimmen. Siehe hierzu die Abbildung 20. In einem Probenkörper der Grösse  $V_{REV,s}$  bzw.  $N_{ms}$  befindet sich ein Kondensatbereich mit Wasserteilchenzahl  $N_{w\ell}$  und mit der Grösse  $V_{REV,\ell}$  bzw.  $N_{m\ell}$ . Es ist ein Prozess dargestellt, bei welchem sich der Kondensatbereich ausdehnt ( $\delta V_{REV,\ell} > 0$ ), bei konstanter Kondensatmenge ( $\delta N_{w\ell} = 0$ ). Dabei kann das Kondensat sich in kleinere Poren umverteilen, in denen es fester gebunden wird. Die Energie des Kondensates  $U_\ell$  wird entsprechend kleiner. In der Tat versucht das Kondensat sich möglichst gleichmässig im Porenraum zu verteilen, sodass seine (freie) Energie minimal wird. Dies ist gerade der bekannte Effekt der kapillaren Saugwirkung. Offensichtlich hängt die Energie der Kondensatphase  $U_\ell$  bei festen ( $S_\ell, V_\ell, N_{w\ell}$ ) von dem Volumen  $V_{REV,\ell}$  als unabhängiger Zustandsgrösse ab.

Aus den vorgetragenen Überlegungen ergeben sich die Zustandsgrößen des Kondensates wie folgt:

$$\Sigma_\ell = \Sigma_\ell (S_\ell, N_{w\ell}, V_\ell, V_{REV,\ell}) \quad (2.81)$$

oder in materialkonstanter Schreibweise:

$$\Sigma'_\ell = \Sigma'_\ell (S_\ell, V_\ell, N_{w\ell}, N_{m\ell}) \quad (2.82)$$

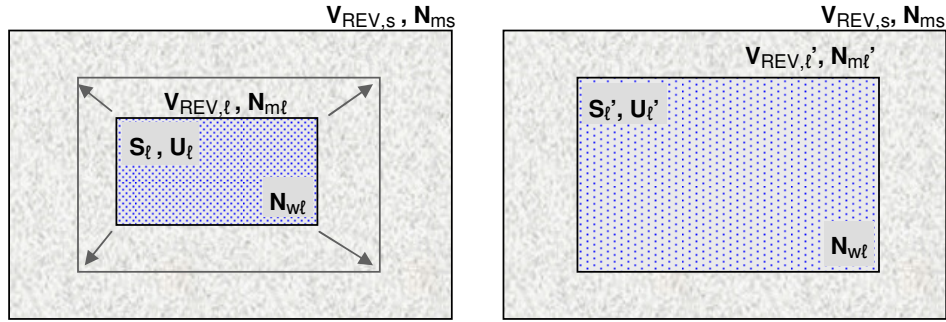


Abbildung 20. Ausdehnung eines Kondensatbereiches der Grösse  $V_{REV,\ell}$  innerhalb eines festen Probenkörperbereiches  $V_{REV,s}$ . Anstelle der Volumina  $V_{REV,s}$  und  $V_{REV,\ell}$  können auch die molaren Teilchenzahlen  $N_{ms}$ ,  $N_{ml}$  der darin enthaltenen Materieteilchen als Zustandsgrößen verwendet werden. Bleibt die Kondensatmenge  $N_{wl}$  konstant, so werden die Teilchen bei der Ausdehnung des Kondensatbereiches fester in den kleinen Poren gebunden und die Energie des Kondensates  $U_\ell$  nimmt ab.

Wenn die Dichte  $\rho_{wl}$  konstant ist, dann sind  $V_\ell$  und  $N_{wl}$  nicht mehr wirklich unabhängig. Man kann dann auf eine der beiden Zustandsgrößen verzichten und erhält:

$$\Sigma_\ell'' = \Sigma_\ell''(S_\ell, N_{wl}, N_{ml}) \quad (2.83)$$

Je weniger Zustandsgrößen, desto einfacher wird natürlich im Prinzip die thermodynamische Beschreibung. Wie sich jedoch in Abschnitt 2.2.2.4 zeigen wird, sind die intensiven Zustandsgrößen (Druck, chemisches Potential), Austauschprozesse und Gleichgewichtsbedingungen in dem System  $\Sigma_\ell''$  nicht mehr so gut zu beschreiben. Daher soll nachfolgend ein „minimal kompressibles“ Kondensat angenommen werden, bei welchem das Volumen  $V_\ell$  als unabhängige Zustandsgrösse erhalten bleibt.

Abschliessend soll noch kurz auf die Kondensatmenge  $N_{wl}$  bzw. die Kondensatmasse  $M_{wl}$  eingegangen werden. Aus den Zustandsgrößen des Systems berechnet man sowohl den in der Bodenphysik bekannten „volumenbezogenen Feuchtegehalt“, siehe z.B. Grunewald (1997):

$$\theta_\ell \equiv V_\ell / V_{REV,\ell} \quad (2.84)$$

sowie die „volumenbezogene Masse des Feuchtegehaltes“, siehe z.B. Künzel (1994):

$$\rho_{REV,w\ell} \equiv M_{wl} / V_{REV,\ell} = N_{wl} \cdot M_{mol,w} / V_{REV,\ell} \quad (2.85)$$

Der „massenbezogene Feuchtegehalt“, siehe z.B. (Lutz et al., 2002, Gl. 2.13) ist definiert durch:

$$m_{wl} \equiv \frac{M_{wl}}{M_{ml}} = \frac{M_{mol,w} \cdot N_{wl}}{M_{mol,m} \cdot N_{ml}} \quad (2.86)$$

Diese drei Definitionen des Feuchtegehaltes sind auch in der EN ISO 12570 (2000, Kap.3-2) zusammengestellt.<sup>26</sup> Im Folgenden wird durchweg mit dem massenbezogenen Feuchtegehalt

<sup>26</sup> Die Variablenbezeichnungen  $m_{wl}$ ,  $\rho_{REV,w\ell}$  und  $\theta_\ell$  sind nicht mit EN ISO 12570 identisch, sondern entsprechen den in diesem Text verwendeten Konventionen.

$m_{wl}$  gerechnet. Bei der Beschreibung der Hysteresis wird sich allerdings zeigen, dass mehrere unabhängige Feuchtegehalte  $m_{wl,i}$  erforderlich werden.

*Gassystem:*

Die gasförmigen Phasen der unabhängig gedachten Komponenten Luft ( $ag$ ) und Wasser ( $wg$ ) wurden bereits in Abschnitt 2.2.2.1 behandelt und hängen jeweils ab von den Zustandsgrößen  $S, V, N$ . Ähnlich wie bei der Kondensatphase müssten auch hier die entsprechenden Referenzvolumina  $V_{REV,wg}, V_{REV,ag}$  hinzukommen. Jedoch sind Energie und Entropie der beiden idealen Gase nicht von diesen Größen abhängig, weil keine Wechselwirkung des idealen Gases mit der Oberfläche des porösen Mediums besteht und weil auch die Form des Gasnetzwerkes im Porenraum keine Rolle spielt. Es kommt nur auf die Gasvolumina  $V_{wg}, V_{ag}$  der gasförmigen Phase selbst an. Die Fundamentalgleichung z.B. für das Untersystem des Wasserdampfes  $wg$  hat somit die in Abschnitt 2.2.2.1 dargestellte Form:

$$\begin{aligned} U_{wg} &= U_{wg}(S_{wg}, \cancel{V_{REV,wg}}, V_{wg}, N_{wg}) \\ \text{bzw.} & \\ S_{wg} &= S_{wg}(U_{wg}, \cancel{V_{REV,wg}}, V_{wg}, N_{wg}) \end{aligned} \quad (2.87)$$

Somit ergibt sich für die beiden getrennten idealen Gassysteme:

$$\Sigma_{wg} = \Sigma_{wg}(S_{wg}, V_{wg}, N_{wg}) \quad (2.88)$$

und

$$\Sigma_{ag} = \Sigma_{ag}(S_{ag}, V_{ag}, N_{ag}) \quad (2.89)$$

*Gesamtsystem:*

Das Gesamtsystem  $\Sigma$  besteht nun aus getrennten Untersystemen mit den Zustandsgrößen

$$\Sigma = \{(S_s, N_{ms}), (S_\ell, V_\ell, N_{wl}, N_{ml}), (S_{wg}, V_{wg}, N_{wg}), (S_{ag}, V_{ag}, N_{ag})\} \quad (2.90)$$

und mit getrennten Fundamentalgleichungen:

$$U = U_s(S_s, N_{ms}) + U_\ell(S_\ell, V_\ell, N_{wl}, N_{ml}) + U_{wg}(S_{wg}, V_{wg}, N_{wg}) + U_{ag}(S_{ag}, V_{ag}, N_{ag}) \quad (2.91)$$

Dieses System ist in Abbildung 21 dargestellt. Man sieht die vier Untersysteme ( $\alpha = s, \ell, wg, ag$ ), mit unterschiedlichen Volumenbereichen  $V_{REV,\alpha}$ . Hinzu kommt eine entsprechende Umgebung  $\Sigma_{env}$ .

Natürlich soll das System nicht so kompliziert bleiben, sondern die Untersysteme werden (wie später genauer beschrieben) durch Austauschprozesse und Zwangsbedingungen aneinander gekoppelt. Zunächst soll zumindest ein Temperaturgleichgewicht angenommen werden. Dann können die einzelnen Entropien durch die Gesamtentropie ersetzt werden:

$$\Sigma = \{S, N_{ms}, V_\ell, N_{wl}, N_{ml}, V_{wg}, N_{wg}, V_{ag}, N_{ag}\} \quad (2.92)$$

Hinter der Wahl der unabhängigen Zustandsgrößen verbergen sich weitgehende physikalische Annahmen. Das Mehrphasensystem ist zu einem grossen Teil durch diese Wahl spezifiziert, siehe z.B. (Funk, Ghazi Wakili, 2008, Fig.1). Die Zustandsgrößen müssen zusammen mit den unveränderlichen Gegebenheiten (z.B. Materialeigenschaften) den makroskopischen Zustand des Systems eindeutig festlegen, sodass eine konkrete Berechnung der Entropie  $S(U, V, N, \dots)$  möglich wird.



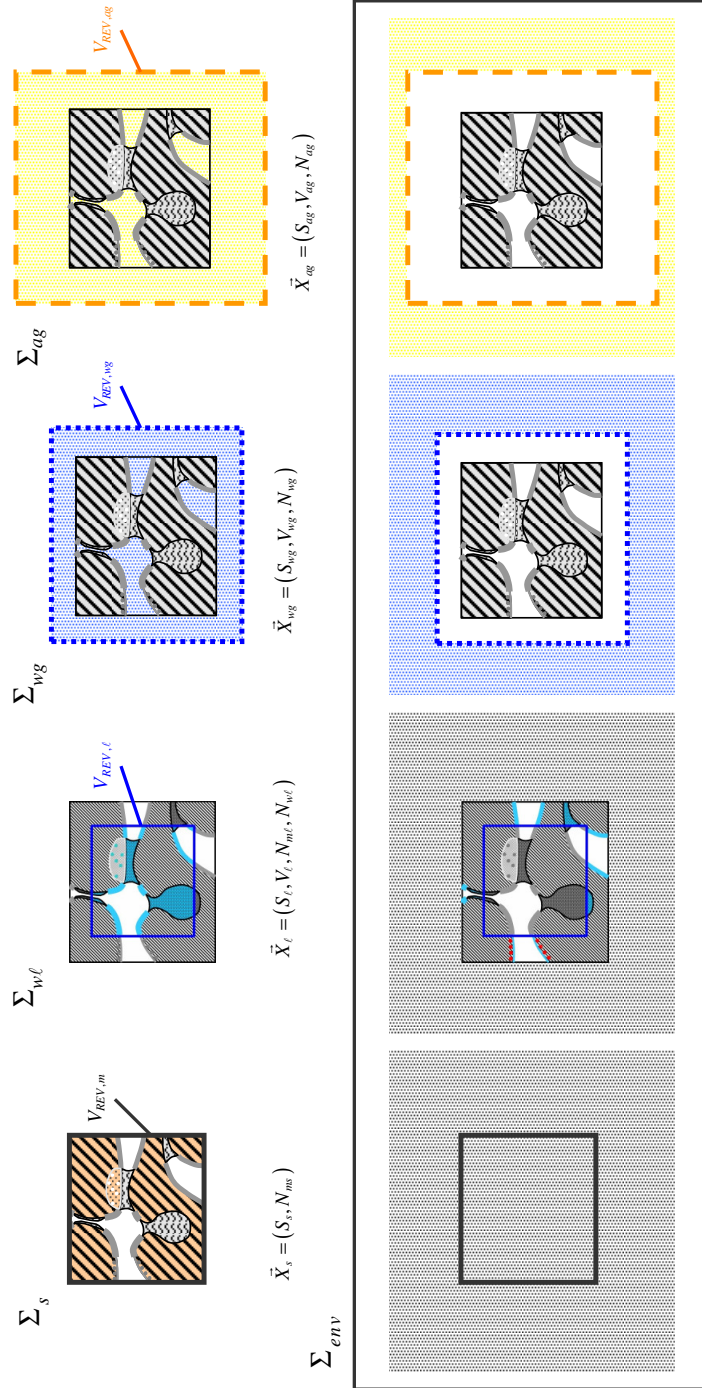


Abbildung 21. Aufteilung des Gesamtsystems in unabhängige Untersysteme und Reservoir, inkl. extensiver Zustandsgrößen



### 2.2.2.3. Das Hauptsatz-Euler-Gibbs/Duhem Tripel

Die meisten thermodynamischen Beziehungen lassen sich aus dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik ableiten:  $dU = TdS - pdV + \dots$  und aus der sogenannten Euler-Gleichung:  $U = TS - pV + \dots$ , siehe z.B. Callen (1985, Kap.12.) Die Euler-Gleichung ist zum Hauptsatz nicht äquivalent, sondern folgt, wie noch dargestellt wird, aus einer Homogenitätsannahme. Die Gibbs-Duhem-Gleichung ergibt sich aus einer Subtraktion von 1. Hauptsatz und Euler-Gleichung. Das von der Thermodynamik vorhergesagte Systemverhalten ergibt sich dann aus dem 2. Hauptsatz, dem Prinzip der Entropiezunahme.

Die grundlegenden Gleichungen mit den Zustandsgrößen  $S, V, N_i$  werden üblicherweise auf die getrennten Phasen ( $s, \ell, g$ ) angewendet, z.B. Grunewald (1997, S.72ff.) oder auch auf die Grenzflächensysteme  $\ell s, \ell g$ , z.B. Hassanizadeh und Gray (1990, 1991). Diese Systeme stellen „physikalische Ensembles“ dar, also Ansammlungen von gleichartigen Teilchen bzw. Untersystemen. Lediglich eine endliche Anzahl  $i = 1 \dots n$  von Teilchenarten  $N_i$  in einer homogenen Mischung wird berücksichtigt. In dieser Arbeit soll jedoch hervorgehoben werden, dass die Gleichungen auch für das ganze Multiphasensystem insgesamt angewendet werden können. Auch für das später zu betrachtende Kondensatsystem, bestehend aus der Bulk-Phase des kondensierten Wassers und der Oberflächenwechselwirkung, sind die grundlegenden Gleichungen anwendbar.

Der 1. Hauptsatz gibt das totale Differential der Energie  $U$  an.<sup>27</sup> Es lautet a priori allgemein:

$$\Sigma = \Sigma(\vec{X}) \Rightarrow dU = \Sigma_i P_i \cdot dX_i \quad (2.93)$$

mit der Definition der intensiven Zustandsgrößen:

$$P_i \equiv \partial U(\vec{X}) / \partial X_i \quad (2.94)$$

Das gilt offensichtlich auch bei dem Mehrphasensystem:

$$\begin{aligned} \Sigma &= \{S, V_{wg}, V_{ag}, N_{wg}, N_{ag}, V_{\ell}, N_{w\ell}, N_{m\ell}, N_{ms}\} \\ dU &= T \cdot dS - p_{wg} \cdot dV_{wg} - p_{ag} \cdot dV_{ag} + \mu_{wg} \cdot dN_{wg} + \mu_{ag} \cdot dN_{ag} \\ &\quad - p_{\ell} \cdot dV_{\ell} + \mu_{w\ell} \cdot dN_{w\ell} + \mu_{m\ell} \cdot dN_{m\ell} + \mu_{ms} \cdot dN_{ms} \end{aligned} \quad (2.95)$$

mit den intensiven Zustandsgrößen (Temperatur, Drücke, chemische Potentiale):

$$\begin{aligned} T &\equiv \partial U(S, V_{wg}, V_{ag}, N_{wg}, N_{ag}, N_{w\ell}, N_{m\ell}, N_{ms}) / \partial S \\ -p_{wg} &\equiv \partial U(S, V_{wg}, V_{ag}, N_{wg}, N_{ag}, N_{w\ell}, N_{m\ell}, N_{ms}) / \partial V_{wg} \\ \mu_{wg} &\equiv \partial U(S, V_{wg}, V_{ag}, N_{wg}, N_{ag}, N_{w\ell}, N_{m\ell}, N_{ms}) / \partial N_{wg} \\ &\dots \end{aligned} \quad (2.96)$$

Interessanterweise ist die allgemeine, zum Volumen gehörige intensive Zustandsgröße der negative Druck. (Hätte man bei der „Erfindung“ des Druckes ihn mit umgekehrtem Vorzeichen definiert, als „Sog“, dann wäre in der Thermodynamik einiges Vorzeichenchaos vermieden worden. . .)

<sup>27</sup> Genauer, der 1. Hauptsatz besagt, dass die Energie eine Erhaltungsgröße ist und dass die Änderung der Energie bestimmbar ist, wenn alle Zustandsgrößen des Systems und deren Änderungen  $dX_i$  bekannt sind. Diese Änderungen bewirken dann Energieflüsse  $P_i \cdot dX_i$  in das System. Historisch war besonders die Entropieänderung  $dS$  bedeutsam, welche zum Wärmefluss  $dQ = T \cdot dS$  führt. Ohne die Entdeckung des Wärmefflusses konnte das Prinzip der Energieerhaltung nicht gefunden werden. Heute geht man von der Zeitinvarianz der Naturgesetze aus. Daraus lässt sich mit Hilfe des sog. „Noether-Theorems“ ganz allgemein die Energieerhaltung ableiten. (Wigner, 1964), zit. nach Callen (1985, S.460)

Für das Mehrphasensystem soll nun die Euler-Gleichung hergeleitet werden. Voraussetzung ist Homogenität bzw. Koextensivität des Systems: Wachsen alle unabhängigen extensiven Grössen  $X_i$  um einen gemeinsamen Faktor  $\alpha$

$$X_i \rightarrow \alpha \cdot X_{0,i} \quad \forall i \quad (2.97)$$

oder vektoriell

$$\vec{X} \rightarrow \alpha \cdot \vec{X}_0 \quad (2.98)$$

dann wächst auch die Energie um den Faktor  $\alpha$ :

$$U(\alpha \vec{X}) = \alpha U(\vec{X}) \quad (2.99)$$

Innerhalb des repräsentativen Elementarvolumens wird ein homogenes Material mit räumlich konstanten intensiven Zustandsgrössen  $P_i$  angenommen, also mit vernachlässigbar kleinen Temperaturgradienten, Druckgradienten usw. Der Systemzustand ist dann an jedem Ort in etwa gleich. Insbesondere sind dann auch die volumenspezifischen extensiven Grössen (Energiedichte, volumenbezogener Feuchtegehalt usw.) räumlich konstant:

$$\begin{aligned} P_i &= \text{const} \\ \Rightarrow x_i &= \text{const} = X_i / V_{REV} \end{aligned} \quad (2.100)$$

Es soll angenommen werden, dass die Bezugsvolumina  $V_{REV,i}$  im porösen Material für alle Phasen zusammenfallen. Die Koextensivität kann man nun sehr einfach nachweisen. Vergrössert man das gemeinsame Bezugsvolumen  $V_{REV}$  um einen Faktor  $\alpha$ , dann müssen offensichtlich alle extensiven Grössen des Systems einschliesslich der Energie  $U$  sich um den gleichen Faktor mitvergrössern. Siehe hierzu die Figur 22.

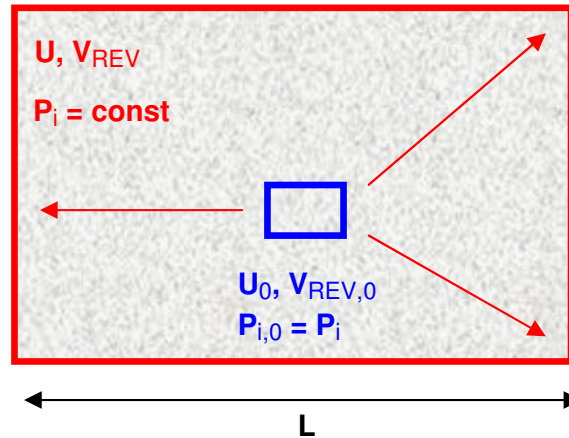


Abbildung 22. Nachweis der Homogenität eines Multiphasensystems ohne räumliche Gradienten durch Vergrösserung des Referenzbereiches

Für den Fall, dass die Untersysteme  $i$  unterschiedliche betrachtete Volumina  $V_{REV,i}$  haben, kann man ebenfalls durch simultane Vergrösserung der Referenzvolumina die Koextensivität beweisen.

Die unabhängigen Referenzvolumina werden dabei simultan um den gleichen Faktor vergrößert, und zwar in der Weise

$$\begin{aligned} V_{REV,ms} &\rightarrow \alpha \cdot V_{REV,ms} \\ V_{REV,m\ell} &\rightarrow \alpha \cdot V_{REV,m\ell} \\ V_{wg} &\rightarrow \alpha \cdot V_{wg} \\ V_{ag} &\rightarrow \alpha \cdot V_{ag} \end{aligned} \quad (2.101)$$

Befinden sich die Systemgrenzen der Gasphase teilweise ausserhalb des porösen Körpers, dann muss der poröse Körper mitvergrößert werden. Dies ist in Abbildung 23 illustriert.

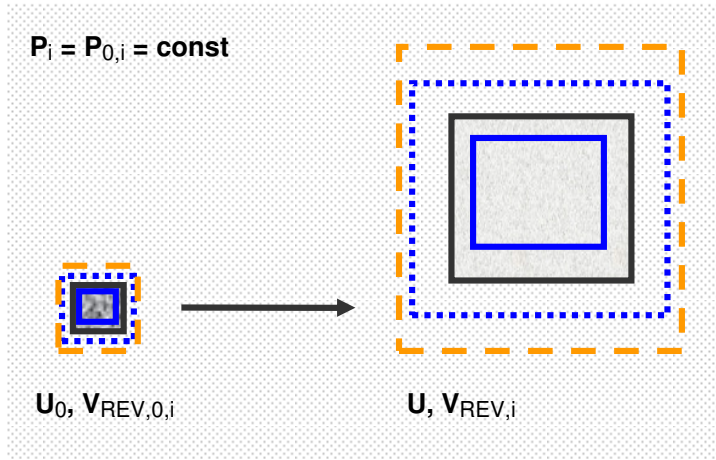


Abbildung 23. Nachweis der Homogenität eines Multiphasensystems mit unterschiedlichen Referenzbereichen durch gemeinsame Vergrößerung aller Referenzbereiche

Mit der Homogenitätsbeziehung kann man den 1. Hauptsatz integrieren. Dabei startet man von einem sehr kleinen (vernachlässigbar kleinen) Ausgangsvolumen  $V_{REV,0}$  mit ebenfalls vernachlässigbar kleinen Zustandsgrößen  $X_{0,i}$ . Die bei der Integration betrachtete Systemänderung ist ein sukzessives Anwachsen des Vergrößerungsfaktors:  $\alpha \rightarrow \alpha + d\alpha$ :

$$\begin{aligned} U &= U_0 \left( \vec{X}_0 \right) + \int_{\vec{X}_0}^{\vec{X}} \sum_i P_i \cdot dX_i = U_0 + \int_{\alpha'=1}^{\alpha} \sum_i P_i \cdot (X_{i,0} \cdot d\alpha') \\ &= U_0 + \sum_i P_i \cdot (X_i - X_{i,0}) \\ &\approx \sum_i P_i \cdot X_i \end{aligned} \quad (2.102)$$

Damit ergibt sich die Euler-Beziehung in der Form:

$$\boxed{U = \sum_i P_i \cdot X_i} \quad (2.103)$$

Für das betrachtete Mehrphasensystem:

$$\begin{aligned} U &= T \cdot S - p_{wg} \cdot V_{wg} - p_{ag} \cdot V_{ag} + \mu_{wg} \cdot N_{wg} + \mu_{ag} \cdot N_{ag} \\ &\quad - p_{\ell} \cdot V_{\ell} + \mu_{w\ell} \cdot N_{w\ell} + \mu_{m\ell} \cdot N_{m\ell} + \mu_{ms} \cdot N_{ms} \end{aligned} \quad (2.104)$$

Durch Subtraktion des Hauptsatzes vom Differential der Euler-Gleichung berechnet man

$$\begin{aligned} 0 &= d(U_{Euler}) - dU = d(\sum_i P_i \cdot X_i) - \sum_i (P_i \cdot dX_i) \\ &= \sum_i [(dP_i \cdot X_i + P_i \cdot dX_i) - P_i \cdot dX_i] \end{aligned}$$

und erhält schliesslich schliesslich als sogenannte Gibbs-Duhem-Gleichung des Gesamtsystems:

$$0 = \sum_i dP_i \cdot X_i \quad (2.105)$$

Für das betrachtete Mehrphasensystem:

$$\begin{aligned} 0 &= dT \cdot S - dp_{wg} \cdot V_{wg} - dp_{ag} \cdot V_{ag} + d\mu_{wg} \cdot N_{wg} + d\mu_{ag} \cdot N_{ag} \\ &\quad - dp_{\ell} \cdot V_{\ell} + d\mu_{w\ell} \cdot N_{w\ell} + d\mu_{m\ell} \cdot N_{m\ell} + d\mu_{ms} \cdot N_{ms} \end{aligned}$$

Wenn die Untersysteme durch vollständig unabhängige Zustandsgrössen beschrieben werden, überzeugt man sich leicht, dass Homogenität, Euler-Gleichung und Gibbs-Duhem-Gleichung auch für die Untersysteme gelten.

Die Integration der Gibbs-Duhem-Beziehung führt dazu, dass stets eine der intensiven Zustandsgrössen  $P_i$  als Funktion der anderen intensiven Zustandsgrössen  $P_{j < i}$  ausgedrückt werden kann. Allgemein lässt sich im homogenen System eine spezifische Formulierung finden, in welcher eine Zustandsgrösse verschwindet. Das wurde bereits am Beispiel des Van-der-Waals-Modells festgestellt (Abschnitt 2.1.1.3) und ist direkt verallgemeinerbar. Teilt man die Energie  $U$  durch eine der extensiven Grössen, z.B.  $X_0$ , dann erhält man eine spezifische Energie  $u$ , welche ihrerseits nur von spezifischen Grössen  $x_i$  abhängt:

$$\begin{aligned} x_i &\equiv X_i / X_0 \\ u &\equiv U / X_0 \\ \Rightarrow U(X_0, X_1, X_2, \dots) &= X_0 \cdot u(x_1, x_2, \dots) \end{aligned} \quad (2.106)$$

Nimmt man oBdA an, dass die Ausdehnung des betrachteten Systems konstant bleibt, in der Form

$$dX_0 \equiv dV = 0 \quad (2.107)$$

so ergibt sich aus der Euler-Beziehung das Differential  $du$  auf einfache Weise:

$$du = P_1 \cdot dx_1 + P_2 \cdot dx_2 + \dots \quad (2.108)$$

Die spezifische Energie  $u(x_1, x_2, \dots)$  hat generell eine Zustandsgrösse weniger und lässt sich dann durch eine Integration weniger erhalten als die absolute Energie  $U(X_0, X_1, X_2, \dots)$ .

In genau gleicher Weise wie für die Energie kann man für die anderen thermodynamischen Potentiale  $S, F, H, G, \dots$  entsprechende spezifische Potentiale  $s, f, h, g, \dots$  erhalten.

#### 2.2.2.4. Intensive Zustandsgrössen bei zusammengesetzten Systemen

Die intensiven Zustandsgrössen  $P_i$  (Temperaturen, Drücke und chemische Potentiale) sind allgemein definiert durch die Ableitung der Energie  $U$  nach den extensiven Zustandsgrössen:

$$P_i \equiv \partial U \left( \vec{X} \right) / \partial X_i \quad (2.109)$$

Die Energie  $U$  und die extensiven Grössen  $X_i$  (Volumen, Teilchenzahlen, auch die Entropie) sind physikalisch eindeutig definiert. Für die intensiven Zustandsgrössen  $P_i$  ergibt sich jedoch eine

Definitionsvielfalt in Abhängigkeit der gewählten extensiven Zustandsgrößen. Wechselt man auch nur eine extensive Zustandsgröße  $X_i$  gegen eine andere Größe  $X'_i$  aus, so erhält man nicht nur eine neue Zustandsgröße  $P'_i$ , sondern es ändern sich nach den Regeln der partiellen Differentiation auch sämtliche anderen Zustandsgrößen  $P_{j<i}$ . Um im Mehrphasensystem zu wissen, von welchen intensiven Zustandsgrößen man eigentlich redet, ist die genaue Kenntnis dieser Zusammenhänge von grundlegender Bedeutung.

Eine allgemeine formale Betrachtung hierzu ist relativ aufwendig und wird in Anhang A.1.3 dargestellt. Einen Eindruck davon, welche extensiven und v.a. intensiven Zustandsgrößen sich bei der sukzessiven Kopplung der hier betrachteten Untersysteme ergeben, vermittelt die Abbildung 24.

Insgesamt ist überraschend, dass die intensiven Größen des Gesamtsystems bei dem Zusammenfassungsprozess mehr oder weniger unverändert bleiben. Dies liegt in den meisten Fällen daran, dass es sich um „1:1-Gleichgewichtsprozesse“ handelt, in welchen sich Systemkomponenten jeweils eine gemeinsame Zustandsgröße durch Austauschprozesse teilen. Im Gleichgewichtssystem wird dann die Summengröße (z.B. Gesamtenergie, Gesamtentropie, Gesamtvolumen usw.) verwendet.

Ein wichtiger Anwendungsfall von einem 1:1-Gleichgewichtsaustausch ist der Volumenaustausch, welcher zum Druckgleichgewicht führt:

$$\begin{aligned} V_\ell, V_g &\rightarrow V_{\ell+g} = V_\ell + V_g \\ \delta V_\ell &= -\delta V_g \end{aligned} \quad (2.110)$$

Für den betrachteten Gleichgewichtsprozess gilt im abgeschlossenen System die Gesamtvolumenerhaltung:

$$\delta V_{\ell+g} = 0 \quad (2.111)$$

Die zugehörigen Drücke in den beiden Einzelsystemen und in dem zusammengesetzten System sind dann untereinander und mit dem resultierenden Gesamtdruck identisch:

$$p_\ell = p_g = p_{\ell+g} \quad (2.112)$$

Der Bauphysiker ist gewohnt, dass er hier die Kapillardruckgleichung vorfindet, mit einem Unterdruck in der Flüssigphase und somit keine identischen Drücke in Flüssig- und Gasphase. Dabei muss man berücksichtigen, dass die Energie der Kondensatphase entsprechend dem Kapillarkondensationsmodell als Energie der freien Flüssigkeit zuzüglich Oberflächenenergie (allgemein, einer Porenwechselwirkungsenergie) verstanden werden muss, also

$$U_\ell(S_\ell, V_\ell, N_{wl}, N_{ml}) = U_{free,\ell} + \Delta U_{pores,\ell} \quad (2.113)$$

Demzufolge hat der Druck - wie auch die Energie - zwei Komponenten: Einen Druck, welcher der freien Flüssigkeit entspricht und eine Differenz zum Gesamtdruck. Man erhält also:

$$\begin{aligned} p_\ell(S_\ell, V_\ell, N_{wl}, N_{ml}) &= -\partial U_{free,\ell} / \partial V_\ell - \partial \Delta U_{pores,\ell} / \partial V_\ell \\ &= p_{free,\ell} - \partial \Delta U_{pores,\ell} / \partial V_\ell \\ &= p_g \end{aligned} \quad (2.114)$$

Die bekannte Kapillardruckgleichung (Grunewald, 1997, Gl.4.1.15) lautet offensichtlich in der hier verwendeten Nomenklatur:

$$p_c \equiv p_{free,\ell} - p_g \quad (2.115)$$

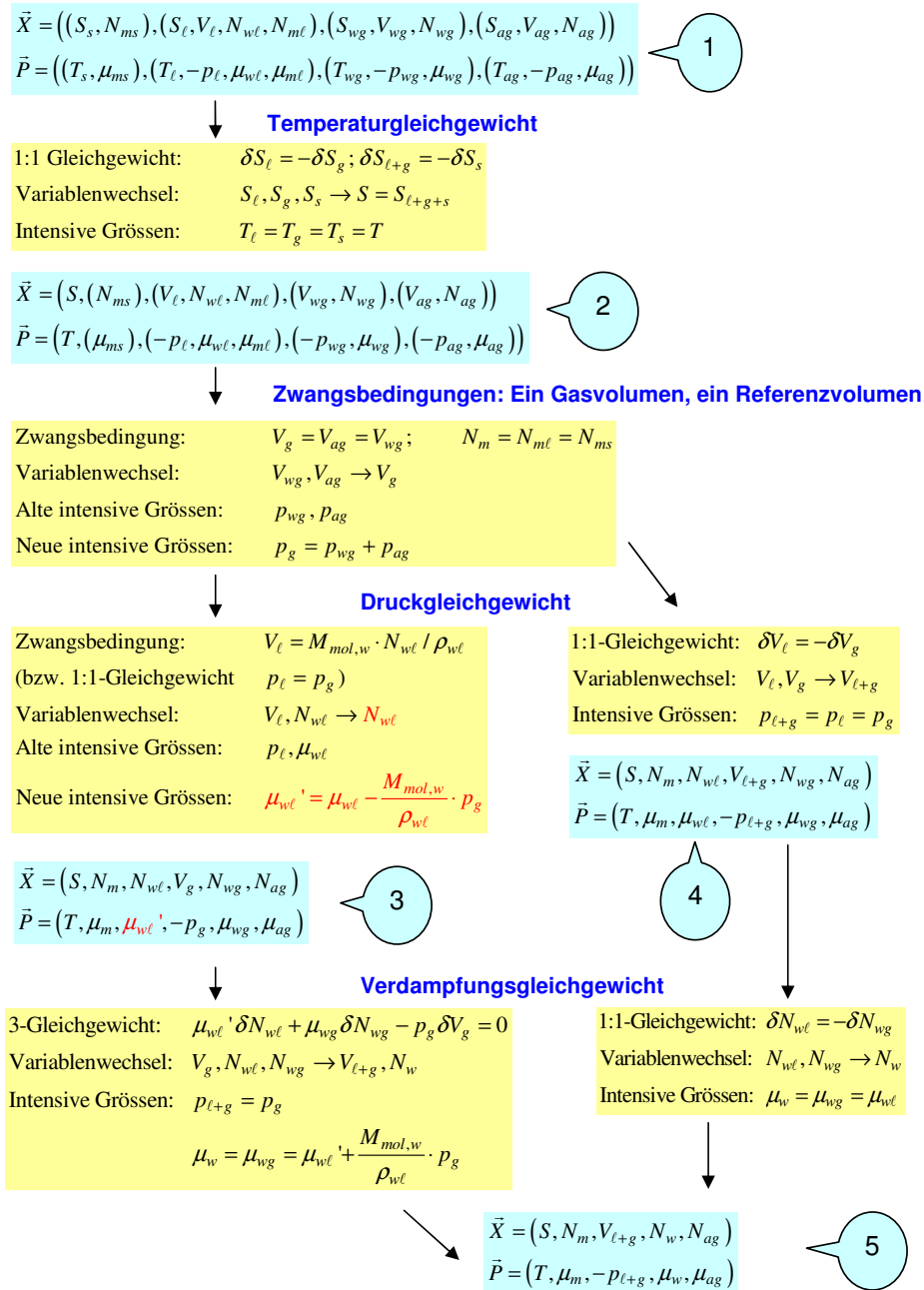


Abbildung 24. Das physikalische System nach sukzessiver Anwendung von Zwangs- und Gleichgewichtsbedingungen. Man sieht, dass die intensiven Zustandsgrössen weitgehend unverändert bleiben. Lässt man in der inkompressiblen Flüssigphase das Kondensatvolumen weg, so ergibt sich ein verändertes chemisches Potential der Kondensatphase (3)

Man sieht also, dass der Kapillardruck  $p_c$  die Differenz des Drucks der *freien* Flüssigphase und der Gasphase darstellt.<sup>28</sup> Dabei ist der Zusammenhang zwischen  $p_c$  und der Porenwechselwirkungsenergie wie folgt gegeben:

$$p_c = \partial \Delta U_{\text{pores},\ell} / \partial V_\ell \quad (2.116)$$

Diese Gleichung ist bei beliebiger Porenwechselwirkung gültig; erst in dem Moment, wo man die Oberflächenenergie konkret einsetzt:

$$\Delta U_{\text{pores},\ell} = \sigma_{\ell s} \cdot A_{\ell s} + \sigma_{\ell g} \cdot A_{\ell g} \quad (2.117)$$

ergibt sich der bekannte Sachverhalt, dass der Kapillardruck durch die Oberflächenspannung an einem Kapillarmeniskus zustande kommt, entsprechend dem Kapillarkondensationsmodell (genauer Anhang A.1.10.3).

Das Druckgleichgewicht ist auch ein Beispiel dafür, dass sich Gleichgewichtsbedingungen (d.h. Relationen zwischen den intensiven Zustandsgrößen) unter bestimmten Voraussetzungen in Zwangsbedingungen (d.h. Relationen zwischen extensiven Zustandsgrößen) überführen lassen. Für den Fall einer inkompressiblen Kondensatphase mit konstanter Dichte  $\rho_{\text{free},w\ell}$  lässt sich die Gleichgewichtsrelation  $p_\ell = p_g$  ersetzen durch

$$V_\ell(N_{w\ell}) = \rho_{\text{free},w\ell}^{-1} \cdot M_{\text{mol},w} \cdot N_{w\ell} \quad (2.118)$$

Das unabhängige Volumen  $V_\ell$  wird in diesem Fall durch die Bedingung konstanter Dichte eliminiert und nicht durch die Druckgleichgewichtsbedingung.

Ein weiterer wichtiger Anwendungsfall für 1:1-Gleichgewichtsbedingungen ist das chemische Potentialgleichgewicht. Man kann in der Tat zeigen, dass die folgenden Größen (hinreichend viele Gleichgewichtsbedingungen vorausgesetzt) alle identisch sind:

$$\begin{aligned} \mu_{w\ell} &= \partial U_\ell(S_\ell, V_\ell, N_{w\ell}, N_{m\ell}) / \partial N_{w\ell} \\ &= \partial U(S_\ell, S_g, V_\ell, V_g, N_{w\ell}, N_{wg}, \dots) / \partial N_{w\ell} \\ &= \partial U(S_\ell, S_g, V_\ell, V_g, N_w, \dots) / \partial N_w \\ &= \partial U(S_{\ell+g}, V_\ell, V_g, N_w, \dots) / \partial N_w \\ &= \delta U(S_{\ell+g}, V_{\ell+g}, N_w, \dots) / \partial N_w \end{aligned} \quad (2.119)$$

Die Definition des chemischen Potentials ist also soweit eindeutig. Es kommt jedoch eine Ausnahme vor, und zwar wiederum beim Weglassen des Kondensatvolumens  $V_\ell$  als Zustandsgröße in der inkompressiblen Kondensatphase. Dies entspricht in der Grafik dem System 3. Das sich dann ergebende chemische Potential hat die Form:

$$\mu_{w\ell}' = \partial U(S_\ell, S_g, V_g, \cancel{V_\ell}, N_{w\ell}, N_{wg}, \dots) / \partial N_{w\ell} \quad (2.120)$$

Es weicht von dem allgemeinen chemischen Potential ab, weil bei der Entfernung des flüssigen Volumens nicht das Summenvolumen  $V_{\ell+g}$  als neue Zustandsgröße gewählt wurde, sondern nur das gasförmige Volumen  $V_g$ . Nur wenn bei der Zusammenfassung der extensiven Erhaltungsgrößen Summengrößen gewählt werden, bleiben die intensiven Größen unverändert.

<sup>28</sup> Falls der Druck in der Flüssigphase - wie dies bei hydrophilen Materialien der Fall ist - kleiner ist als in der Gasphase, dann wird der Kapillardruck  $p_c$  negativ. Alternativ kann man den Kapillarsog  $p_{\text{suc}}$  ( $\text{suc} = \text{„suction“}$ ) als das Negative des Kapillardrucks definieren (vgl. Abschnitt 5.1.2). Dieser ist dann bei hydrophilen, kapillar saugenden Materialien positiv. In der Literatur muss man besonders darauf achten, welche Definition gerade verwendet wird.



Neben den einfachen 1:1-Gleichgewichtsbedingungen, an denen jeweils nur zwei Zustandsgrößen am Austauschprozess beteiligt sind, in der Form

$$\begin{aligned}\delta X_1 &= -\delta X_2 \\ \delta X_3 &= \dots = 0\end{aligned}\quad (2.121)$$

gibt es auch Gleichgewichte mit Austausch von mehr als zwei Zustandsgrößen. Die entsprechenden Gleichgewichtsbedingungen werden dann komplexer. Siehe z.B. das Verdampfungsgleichgewicht bei System 3, Abbildung 24.

Die exakte Begründung der oben dargestellten Ergebnisse ist sehr umfangreich und wird in Anhang A.1.3 durchgeführt.

### 2.2.2.5. Änderungen von Zustandsgrößen und Austauschprozesse

Bei einem beliebigen System sind Zustandsänderungen, wie bereits erwähnt, durch den 1. Hauptsatz definiert:

$$dU = \sum_i P_i \cdot dX_i = \underbrace{TdS}_{dQ} + \underbrace{(-p)dV + \mu_i dN_i + \dots}_{dW} \quad (2.122)$$

Dabei sind völlig beliebige Änderungen  $dX_i$  erlaubt und deren Integration ergibt die Fundamentalgleichung  $U(X_1 \dots X_n)$ . Innerhalb des geschlossenen Systems können jedoch aufgrund der Erhaltung von Gesamtenergie, Gesamtvolumen, Gesamtteilchenzahlen usw. nur einige davon physikalisch realisiert werden. Für die verbleibenden Änderungen muss das System in geeigneter Weise an die Umgebung gekoppelt werden. Jede physikalisch mögliche Änderung des Systems lässt sich als Überlagerung von elementaren Änderungen innerhalb des Systems sowie von elementaren Austauschprozessen zwischen System und Umgebung darstellen.<sup>29</sup>

Nachfolgend sollen die Änderungen der Zustandsgrößen bei Austauschprozessen zwischen System und Umgebung genauer untersucht werden.

Die Änderung der Systemenergie  $dU$  beispielsweise entspricht aufgrund der Energieerhaltung einer Änderung  $dU_{env}$  der Umgebungsenergie:<sup>30</sup>

$$dU = -dU_{env} \quad (2.123)$$

29 Die elementaren Zustandsänderungen sind wie Basiszustände in einem Vektorraum. Z.B. sind die Änderungen  $\delta X_i$  aller einzelnen Zustandsgrößen ein vollständiger Satz unabhängiger elementarer Zustandsänderungen. Linearkombinationen aus Änderungen einzelner Zustandsgrößen sind gleichzeitige Änderungen von mehreren Zustandsgrößen. In einem Vektorraum ist die Basis nicht eindeutig. D.h. man kann nun alternativ auch eine andere Basis aus elementaren Zustandsänderungen definieren. Beispielsweise könnte man in dem hier betrachteten System  $\Sigma_{\ell+g}$  die Verdampfung  $\delta N_{w\ell} = -\delta N_{wg}$  als eine elementare Zustandsänderung ansehen. Wie im Haupttext dargestellt, sind einige der elementaren Zustandsänderungen Austauschprozesse mit der Umgebung (Index: „extern“). In dieser Arbeit wird nicht formal untersucht, ob die sich ergebenden Werte  $dQ_{extern}, dQ_{env,extern}, dW_{extern}, \dots$  von der gewählten Basis, d.h. den gewählten elementaren Zustandsänderungen abhängen. Es ist wohl sinnvoll, bei der Festlegung der Basis zu fordern, dass sie die Änderungen der Erhaltungsgrößen: Gesamtenergie, Gesamtvolumen und Gesamtteilchenzahlen beinhalten soll und dass die übrigen elementaren Zustandsänderungen innerhalb des Systems stattfinden sollen.

30 Die innere Energie  $U$  muss im abgeschlossenen System erhalten sein, sonst ist eine Berechnung der Entropie  $S(U, \dots)$  über die Zahl  $\Omega$  der Mikrozustände, die bei festem  $U$  erreicht werden (vgl. Anhang A.1.5) nicht möglich. Nun enthält wie bekannt (Reif, 1987) die innere Energie üblicherweise nicht die Energie der Schwerpunktsbewegung  $E_{kin,cm}$  ( $cm$  = „center of mass“). Im abgeschlossenen System sind Impuls und Schwerpunktschwindigkeit  $v_{cm}$  erhalten:  $E_{kin} = \frac{1}{2} \cdot M \cdot v_{cm}^2$ . Damit folgt aus der Erhaltung der Gesamtenergie  $E = U + E_{kin,cm}$  die Erhaltung der inneren Energie  $U$ .

Im Mehrphasensystem sind Flüssig-, Gas- und Festphase gegeneinander bewegt. Wenn Wechselwirkungen der Untersysteme untereinander auftreten, dann kann die kinetische Energie der Relativbewegung in andere Energieformen, z.B. innere Energie umgewandelt werden. Aus diesem Grunde muss beim Mehrphasensystem stets die Schwerpunktschwindigkeit  $v_{cm,tot}$  des Gesamtsystems  $\Sigma_{tot}$  bei der Bestimmung der kinetischen Energie zugrundegelegt werden. Im porösen Medium kann man bei kleinen Konvektions- und Diffusionsgeschwindigkeiten im Ruhsystem des porösen Körpers die kinetische Energie komplett vernachlässigen und es gilt  $E = U$ .

Auch für den Energiefluss über die Systemgrenze ergibt sich dann eine eindeutige Definition:

$$j^U = \frac{dU}{dt} = -\frac{dU_{env}}{dt} \quad (2.124)$$

Ähnlich einfache Beziehungen erhält man für die anderen Erhaltungsgrößen, wie das Gesamtvolumen und die Gesamtteilchenzahlen.

Für die nicht erhaltenen Größen ergibt sich jedoch eine beachtliche Definitionsvielfalt von Zustandsänderungen und Flüssen, siehe die Grafik 25.

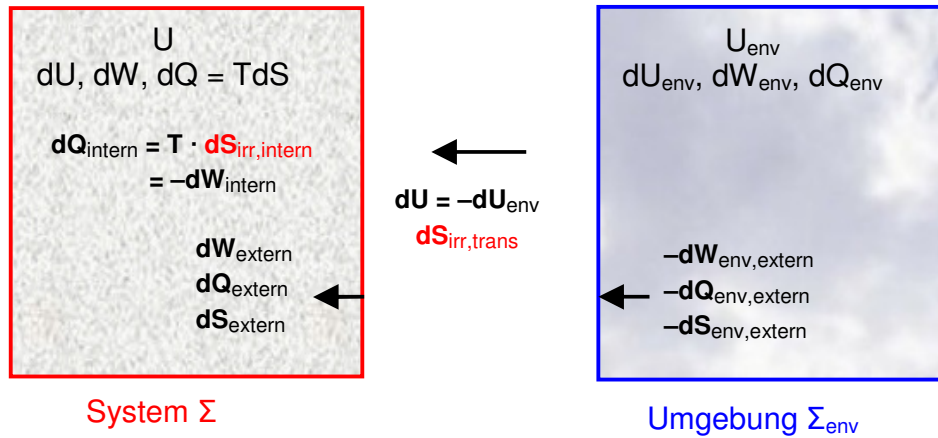


Abbildung 25. Flüsse erhaltener und nicht erhaltener Zustandsgrößen bei Austauschprozessen eines Systems mit der Umgebung (oder mit Nachbarsystemen)

Aufgrund des zweiten Hauptsatzes (Entropiezunahme) spielt die Entropie eine zentrale Rolle bei den nicht erhaltenen Zustandsgrößen. Darüberhinaus gibt es einen Zusammenhang zwischen Hysterisis und irreversibler Entropieproduktion: Eine hysteretische Verzögerung bei einem Prozess bedeutet, dass sich nicht sofort Gleichgewichtsbedingungen einstellen. Das heisst, es bestehen Gradienten bzw. Differenzen der treibenden Potentiale (Temperatur, Druck, chemische Potentiale usw.) Bei Transportprozessen bzw. bei Phasenübergängen wie der Kondensation kommt es dann immer zu irreversibler Entropieproduktion  $dS_{irr}$ . Jeder hysteretische Prozess führt also zu irreversibler Entropieproduktion. Umgekehrt ist auch jeder Prozess mit irreversibler Entropieproduktion hysteretisch, weil Entropieproduktion nur bei Ungleichgewichtsbedingungen vorkommt und somit eine Verzögerung beim Erreichen des Gleichgewichtes vorliegt. Hysterisis und irreversible Entropieproduktion sind äquivalent.

Bei der Unterteilung in System und Umgebung gibt es drei Arten von irreversibler Entropieproduktion bzw. drei Arten von Hysterisis, welche den elementaren Austauschprozessen zugeordnet werden können:

- $dS_{irr,intern}$  bei hysteretischen Prozessen innerhalb des Systems
- $dS_{irr,trans}$  bei hysteretischen Austauschprozessen mit der Umgebung
- $dS_{irr,env,intern}$  bei hysteretischen Austauschprozessen innerhalb der Umgebung

Die letztere Entropieproduktion wurde in der obigen Abbildung weggelassen: Stellt die Umgebung ein Reservoir mit konstanten Größen  $P_i$  dar, so kommt es nicht zur Entropieproduktion. Dies ist z.B. sinnvoll, wenn die Umgebung ein Aussenklima in Form einer Gasphase  $wg + ag$  ohne Temperatur- und Druckgradienten ist.<sup>31</sup>

<sup>31</sup> In einer reinen Gasphase eines nicht allzu grossen Systems gibt es meistens nur wenig irreversible Prozesse, stattdessen

Die Zustandsänderungen bei den Austauschprozessen zwischen System und Umgebung sollen im Folgenden genauer dargestellt werden. Nach eigenen Erfahrungen schleichen sich in den konkreten thermodynamischen Rechnungen ständig Fehler ein, wenn man von diesem Sachverhalt nicht eine ganz klare Vorstellung hat.

Bei nicht erhaltenen Zustandsgrößen wird es wichtig, zwischen der internen Produktion der jeweiligen Grösse und dem Zufluss dieser Grösse von aussen über die Systemgrenze zu unterscheiden. Entsprechend gilt dann:

$$\begin{aligned} dQ &= dQ_{\text{intern}} + dQ_{\text{extern}} \\ dW &= dW_{\text{intern}} + dW_{\text{extern}} \\ dS &= dS_{\text{irr,intern}} + dS_{\text{extern}} \end{aligned} \quad (2.125)$$

und für die Umgebung:

$$\begin{aligned} dQ_{\text{env}} &= dQ_{\text{env,intern}} + dQ_{\text{env,extern}} \\ dW_{\text{env}} &= dW_{\text{env,intern}} + dW_{\text{env,extern}} \\ dS_{\text{env}} &= dS_{\text{irr,env,intern}} + dS_{\text{env,extern}} \end{aligned} \quad (2.126)$$

Die Nichterhaltung von  $dQ$  und  $dW$  ist auf die irreversible Entropieproduktion zurückzuführen. Es gilt im System:

$$\begin{aligned} dQ_{\text{intern}} &= T \cdot dS_{\text{irr,intern}} \\ dW_{\text{intern}} &= -T \cdot dS_{\text{irr,intern}} \end{aligned} \quad (2.127)$$

und in der Umgebung:

$$\begin{aligned} dQ_{\text{env,intern}} &= T_{\text{env}} \cdot dS_{\text{irr,env,intern}} \\ dW_{\text{env,intern}} &= -T_{\text{env}} \cdot dS_{\text{irr,env,intern}} \end{aligned} \quad (2.128)$$

Wird darüber hinaus bei Austausch- bzw. Transportprozessen zwischen System und Umgebung an der Systemgrenze Entropie  $dS_{\text{irr,trans}}$  erzeugt, so sind die aus der Umgebung abfließender Arbeit bzw. Wärme und die im System eintreffende Arbeit bzw. Wärme nicht mehr identisch:

$$\begin{aligned} dQ_{\text{extern}} + dQ_{\text{env,extern}} &= T_{\text{trans}} \cdot dS_{\text{irr,trans}} \\ dW_{\text{extern}} + dW_{\text{env,extern}} &= -T_{\text{trans}} \cdot dS_{\text{irr,trans}} \end{aligned} \quad (2.129)$$

Dabei ist  $T_{\text{trans}}$  eine effektive Temperatur an der Systemgrenze.

In dieser Arbeit sollen, sofern nicht anders angegeben, nur die aus dem Hauptsatz eindeutig definierten Änderungen von System und Umgebung:  $dU, dW, dQ, dS$  bzw.  $dU_{\text{env}}, dW_{\text{env}}, dQ_{\text{env}}, dS_{\text{env}}$  in den Rechnungen verwendet werden. Wenn doch Änderungen vom Typ „intern“, „extern“, „trans“ benötigt werden, wird dies sorgfältig gekennzeichnet.

Entsprechend drei Arten von irreversibler Entropieproduktion gibt es auch drei Arten von reversiblen Prozessen (nichthysteretische Prozesse bzw. Gleichgewichtsprozesse ohne irreversible Entropieproduktion):

gibt es nur quasistatische Zustandsänderungen: Der Druckausgleich ist sehr schnell, mit Schallgeschwindigkeit; Wärmeleitung findet kaum statt, d.h. es gibt Temperaturgradienten, aber keinen Wärmestrom, d.h. bezüglich der Wärme ist das Gas adiabatisch und hat wiederum keine Entropieproduktion. Bis heute werden ja Autoreifen noch mit Luft bzw. Gas gefüllt, selbst wenn es nicht auf die Kosten ankommt (z.B. Formel 1). Bei der Kompression des Gases entsteht aufgrund der geringen Entropieproduktion nur wenig Wärme. Im hier vorliegenden Fall (Gasperkolationsnetzwerk im porösen Medium) sind die Ausbreitungsgeschwindigkeiten von Temperatur, Druck und v.a. Dampfdruck (Dampfdiffusion) natürlich sehr viel langsamer.

- Die reversible Zustandsänderung des Systems:  $dS_{irr,intern} = 0$
- Die reversible Zustandsänderung der Umgebung:  $dS_{irr,env,intern} = 0$
- Der reversible Austauschprozess zwischen System und Umgebung:  $dS_{irr,trans} = 0$

Bei der reversiblen Zustandsänderung des Systems selbst erhält man:

$$\begin{aligned} dS_{irr,intern} &= 0 \\ \Rightarrow dS &= dS_{extern} \\ dQ &= dQ_{extern} \\ dW &= dW_{extern} \end{aligned} \tag{2.130}$$

d.h. die Änderung der Entropie / Wärme / Arbeit des Systems ist gleich der von aussen hereinfließenden Entropie / Wärme / Arbeit. Analoge Beziehungen gelten für die Umgebung.

Beim reversiblen Austauschprozess zwischen System und Umgebung erhält man:

$$\begin{aligned} dS_{irr,trans} &= 0 \\ \Rightarrow dS_{extern} &= -dS_{env,extern} \\ dQ_{extern} &= -dQ_{env,extern} \\ dW_{extern} &= -dW_{env,extern} \end{aligned} \tag{2.131}$$

Nur im Falle eines komplett reversiblen Prozesses (Gleichgewichtsprozess ohne Entropieproduktion) gibt es eine eindeutige Zuordnung zwischen Änderung von Entropie / Wärme / Arbeit des Systems und der Umgebung. Dann ergeben sich genauso einfache Beziehungen wie für die Änderung der Energie oder anderer Erhaltungsgrößen:

$$\begin{aligned} dS_{irr,trans} &= dS_{irr,intern} = dS_{irr,env} = 0 \\ \Rightarrow dS &= -dS_{env} \\ dQ &= -dQ_{env} \\ dW &= -dW_{env} \end{aligned} \tag{2.132}$$

Das in der hier vorliegenden Arbeit auftretende wichtigste Anwendungsbeispiel ist die Nichtgleichgewichtsverdampfung des Kondensates im porösen Medium. Dieses Nichtgleichgewicht wird unten zur Beschreibung der Sorptionshysteresis verwendet. Besteht das System nur aus dem Kondensat, d.h.  $\Sigma = \Sigma_\ell$ , so findet bei der Verdampfung ein Nichtgleichgewichts-Austauschprozess zwischen System und Umgebung statt:  $dS_{irr,trans} > 0$ . Besteht das System aus dem Kondensat zuzüglich des Gases im Porenraum, d.h.  $\Sigma = \Sigma_{\ell+g}$ , so findet ein irreversibler Prozess innerhalb des Systems statt:  $dS_{irr,intern} > 0$ . Das Gas (Wasserdampf und trockene Luft) wird dann mit dem Umgebungsklima durch einen Gleichgewichts-Austauschprozess mit  $dS_{irr,trans} = 0$  ausgetauscht. Abschliessend soll ein wichtiger Punkt noch genauer dargestellt werden: Auch die Art der Modellierung entscheidet, wo die irreversible Entropieproduktion stattfindet. Die Abbildung 26 zeigt ein Beispielsystem mit hysteretischem Wärmetransport infolge eines Temperaturgradienten.

In einem eindimensionalen System, z.B. einem wärmeleitenden Stab liegt ein kontinuierlicher Temperaturverlauf vor. Dabei kommt es zu einem entsprechenden Wärmestrom  $j_Q$  entlang des Temperaturgradienten, welcher zu einer Entropieproduktion  $\delta S_{irr}$  führt. Das System ist durch Grenzflächen in drei Untersysteme (REV) unterteilt.

Es interessiert nun der Ort der Entropieproduktion  $dS_{irr}$ . Im realen System (oben) findet die Energie innerhalb der REV statt und die Entropieproduktion in den unendlich dünnen Grenzflächen kann vernachlässigt werden. In Modell 1 (Mitte) wird in jedem REV der Temperaturverlauf durch

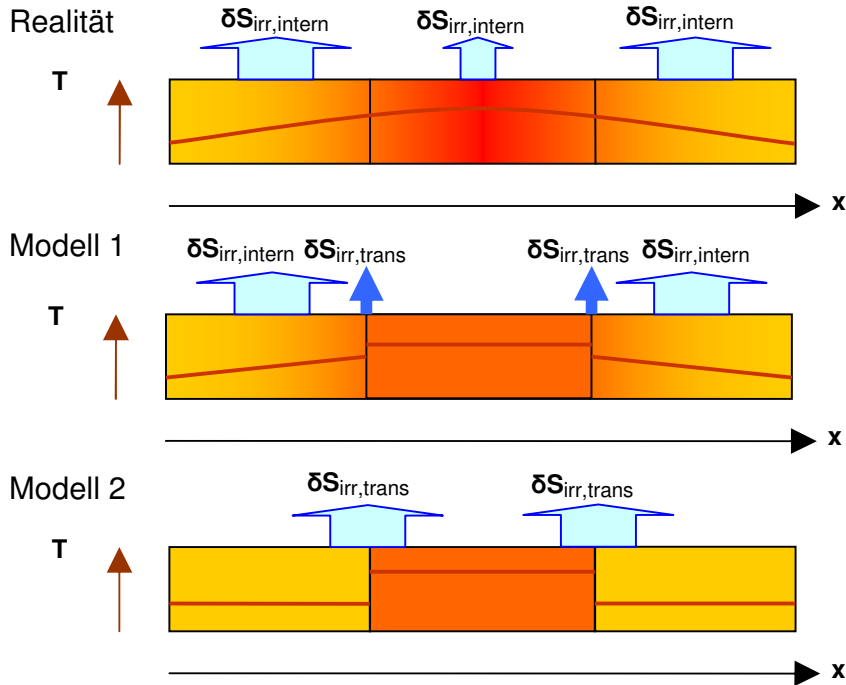


Abbildung 26. Eindimensionales System mit einem darin befindlichen Temperaturgradienten. Das System ist in drei Untersysteme (*REV*) unterteilt. Oben: Reales System. Mitte: Konstanter Temperaturgradient in jedem Untersystem. Unten: Konstante Temperatur in jedem Untersystem.

dessen durchschnittlichen Gradienten angenähert. Dieser kann als zusätzliche unabhängige Zustandsgrösse angesehen werden. Auch dann ist eine thermodynamische Beschreibung möglich.<sup>32</sup> Die Entropieproduktion erfolgt überwiegend innerhalb des Systems. Würde man das System immer weiter unterteilen, d.h. die Zahl der *REV*'s immer weiter erhöhen, dann würden Temperaturverlauf und Entropieproduktion gegen die Realität konvergieren. Anders verhält es sich bei dem üblicherweise verwendeten Modell 2 (Abbildung unten). Dort wird die Annahme gemacht, dass jedes *REV* durch eine feste Temperatur charakterisiert ist. Der gesamte Temperaturgradient und die irreversible Entropieproduktion befinden sich in der Grenzfläche zwischen den *REV*'s. Demzufolge gibt es nur noch eine Entropieproduktion  $\delta S_{irr} = \delta S_{irr,trans}$ . Dies bleibt auch so, wenn man die Unterteilung weiter verfeinert.

Anstelle der Temperatur kann auch die Feuchte betrachtet werden siehe die Abbildung 27. Das System  $\Sigma$  ist ein kleiner Probekörper unter isothermen Bedingungen, welcher sich in einer gasförmigen Umgebung  $\Sigma_{env}$  befindet. Es liege eine kontinuierliche Verteilung des Feuchtegehaltes und somit ein ortsabhängiges chemisches Potential  $\mu_w(x)$  vor. Entsprechend Modell 2 kann man den Gradienten des chemischen Potentials vernachlässigen und dem ganzen Probekörper einen mittleren Feuchtegehalt und ein konstantes chemisches Potential  $\mu_w$  zuweisen. Am Rand des Probekörpers ist ein Übergangswiderstand  $R_{trans}$ . Dort gibt es einen steilen Abfall des chemischen

<sup>32</sup> In einem eindimensionalen linear veränderlichen System ist der Gradient  $\text{grad}(T)$  eine spezifische Zustandsgrösse. Die zugehörige extensive Zustandsgrösse  $X$  ist die Temperaturdifferenz:  $T_{\text{rechter Rand}} - T_{\text{linker Rand}}$ . Vergrössert man die Länge des Systems, so vergrössert sich bei konstantem Gradienten die Temperaturdifferenz proportional dazu. Auf diese Weise kann man eine Homogenitätsgleichung  $U(\alpha X) = \alpha U(X)$  ableiten, und somit eine Euler- und eine Gibbs-Duhem-Gleichung... Allerdings ist bei konstantem Gradienten das System nicht im Gleichgewichtszustand, sondern im stationären Zustand.

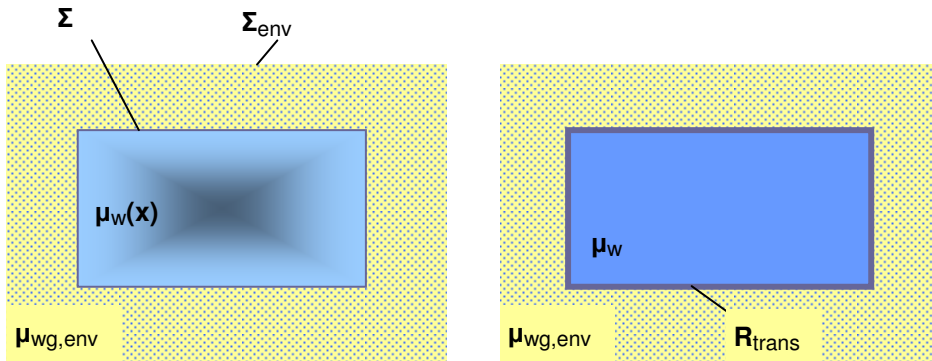


Abbildung 27. Einfaches Modell der Feuchtespeicherung (Erläuterung siehe Text)

Potentials und dort findet auch die Entropieproduktion statt. Man kann auch die elektrische Analogie verwenden; der Probenkörper verhält sich wie ein Kondensator; das chemische Potential ist die Kondensatorspannung, der Feuchtegehalt entspricht der Ladung.<sup>33</sup> Es wird noch gezeigt, dass man auf diese Weise auch die zeitabhängige lokale Hysteresis beschreiben kann (Abschnitt 5.6.3.2, 159). Allerdings sind Widerstände und Kondensatoren entsprechend allgemeiner zu definieren.

In Anhang A.1.3.3 wird im Vorgriff auf die in Kapitel 3 untersuchten Feuchtesorptionsmechanismen ein Systembereich im porösen Medium betrachtet, in welchem zugleich Kapillarkondensation und Absorption stattfinden. Es wird untersucht, inwieweit Gradienten durch Übergangswiderstände ersetzt werden und an welchen Orten die Entropieproduktion auftritt.

### 2.2.3. Der Einfluss des porösen Mediums auf (freie) Energie und Entropie

Nach klassischer Vorstellung des Kapillarkondensationsmodells (Thomson, 1871) kommt der Einfluss des porösen Mediums auf das Kondensat hauptsächlich durch Oberflächeneffekte zustande. Die Oberflächen können als zweidimensionale Systeme angesehen werden, welche ebenso Bestandteile des thermodynamischen Gesamtsystems sind, wie die Volumina der flüssigen, gasförmigen und festen Untersysteme (Hassanizadeh, Gray, 1990), (Gray, Hassanizadeh, 1991). Wenn die Oberflächensysteme jedoch im Gleichgewicht mit den Volumensystemen stehen, d.h. wenn die Form der flüssigen Phase und die Oberflächen eine eindeutige Funktion der Wassersättigung sind, dann ist es zunächst nicht nötig, weitere Zustandsgrößen einzuführen. Stattdessen kann man die Energie der Volumensysteme um die Oberflächenenergien vergrößern.

Im Gleichgewicht nimmt die kondensierte Phase die energetisch günstigste Verteilung im Porensystem an. Dies ist nach dem Kapillarkondensationsmodell eine Verteilung mit minimaler flüssig-gas-Grenzfläche  $A_{lg}$ , sowie (im hydrophilen Fall) mit maximaler flüssig-fest-Grenzfläche  $A_{ls}$ . Man könnte nun das System mit den Oberflächen  $A_{lg}$ ,  $A_{ls}$  als unabhängigen extensiven Zustandsgrößen beschreiben. Weicht die Oberflächenkonfiguration vom Gleichgewicht ab, so liegt Hysteresis vor. Die Oberflächen lassen sich jedoch auch als Funktion vom Wassergehalt der Kondensatphase auffassen:  $A_{lg}(N_{wl})$  und  $A_{ls}(N_{wl})$ . Da der Wassergehalt stets die eigentliche Messgröße ist, und auch in Systemen ohne Oberflächenwechselwirkung (Mikroporen, chemische Reaktion usw.) definiert ist, soll die Hysteresis in dem hier entwickelten Modell generell durch Abweichungen des Wassergehaltes vom Gleichgewicht beschrieben werden.<sup>34</sup>

<sup>33</sup> Anregung durch Th. Stahl (EMPA Dübendorf, 2007)

<sup>34</sup> Ggf. werden bei Ungleichgewichtsverteilungen des kondensierten Wassers im Porensystem mehrere unabhängige Wassergehalte  $N_{wl,i}$  erforderlich.

Wenn die feste Phase inert und die Gasphase ein ideales Gas ohne Wechselwirkungskräfte ist, dann lässt sich allgemein folgern: Die Oberflächen bzw. allgemeiner die Wechselwirkungsenergie und -entropie sind ausschliesslich abhängig von den Zustandsgrössen  $N_{wl}$ ,  $V_\ell$ ,  $T$ , und  $V_{REV,\ell}$  bzw.  $N_{m\ell}$  der Kondensatphase.<sup>35</sup> Gemäss dem zuvor dargestellten Prinzip, dass Untersysteme durch einen eigenen Satz unabhängiger Zustandsgrössen gekennzeichnet sind, wird die Porenwechselwirkung demzufolge als Bestandteil der Kondensatphase aufgefasst. Die Kondensatphase besteht dann nicht nur aus flüssigem Wasser, der „Bulk“-Flüssigkeit, sondern auch aus oberflächensorbierten Teilchen, chemisorbierten Teilchen usw. Daher wird in dieser Arbeit die Bezeichnung „flüssige Phase“ vermieden und von einer „kondensierten“ Phase gesprochen.

Ein Systemvergleich (mit und ohne poröses Medium) ist noch einmal in der Abbildung 28 dargestellt.

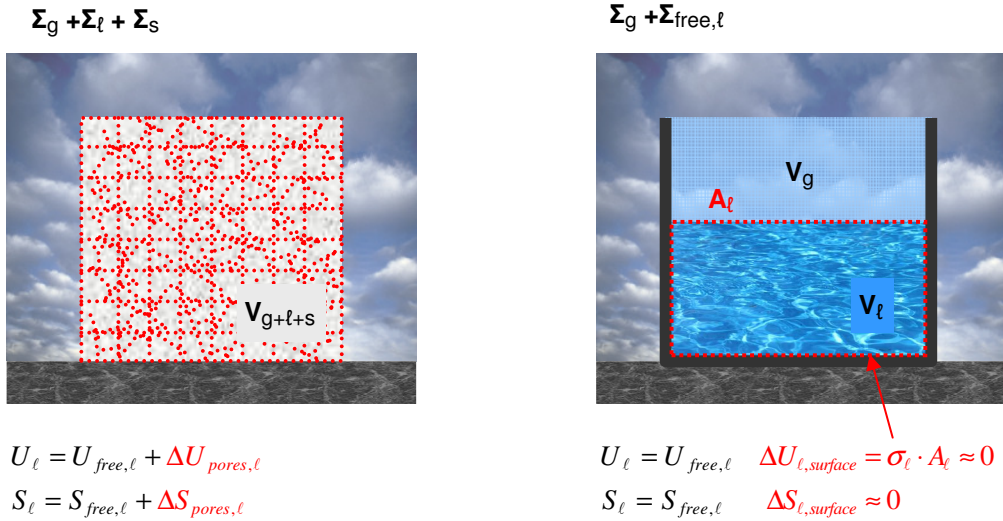


Abbildung 28. Energie und Entropie im porösen Medium im Vergleich zur freien Flüssigkeit

Bei der freien Flüssigkeit sind flüssige und gasförmige Region voneinander getrennt und Oberflächeneffekte ergeben sich nur an der relativ kleinen Außenoberfläche des Kondensatgebietes. Beim porösen Medium ergeben sich Oberflächeneffekte im ganzen porösen Medium aufgrund der innigen Vermischung der drei Phasen ( $g + \ell + s$ ).

Es ergeben sich zusammengefasst die folgenden Verhältnisse für das System:

$$\begin{aligned}
 \Sigma &= \Sigma_g + \Sigma_\ell + \Sigma_m \\
 &= \text{Ideales Gas} + \text{Kondensat} + \text{Inerter Festkörper} \\
 &= \text{Ideales Gas} + (\text{Freie Flüssigkeit} + \text{Porenwechselwirkung}) + \text{Inerter Festkörper}
 \end{aligned}
 \tag{2.133}$$

Zur thermodynamischen Beschreibung müssen Energie und Entropie für den Fall einer Porenwechselwirkung angegeben werden. Um dies mit der nötigen Allgemeinheit zu tun, muss man sich über die Auswirkung der Porenwechselwirkung auf die „Freiheitsgrade“ der Kondensatphase klar werden.

<sup>35</sup> Dies bezieht sich nur auf die Zustandsgrössen der Festphase; eine Abhängigkeit der Porenwechselwirkung von invarianten Materialeigenschaften der Festphase (z.B. der Porosität  $\theta_{por}$ ) ist natürlich zulässig.



### 2.2.3.1. Freiheitsgrade

Sowohl die Entropie als auch die thermische Energie sind bei gegebener Temperatur  $T$  eng korreliert zu den molekularen Freiheitsgraden nach dem Gleichverteilungssatz. Dieser besagt dass für jedes Molekül auf jeden Freiheitsgrad die Energie  $\frac{1}{2} \cdot k \cdot T$  entfällt ( $k$  ist die Boltzmann-Konstante). Zu den Freiheitsgraden gehören Impulsfreiheitsgrade, Schwingungsfreiheitsgrade, Rotationsfreiheitsgrade und weitere innermolekulare Freiheitsgrade. Nach Callen (1985, Kap. 16-11) ist der Gleichverteilungssatz für alle „klassischen“ Systeme<sup>36</sup> anwendbar.

Die Freiheitsgrade idealer Gase lassen sich zurückführen auf die Form der Moleküle (1 Molekül: Punktförmig, 2 Moleküle: Hantelförmig.) Für die Festkörper ergeben sie sich im einfachsten Fall entsprechend dem Dulong-Petit'schen Gesetz aus den Gitterschwingungen.

Ideales Gas, 1-atomig	$f = 3$	Translation (kin.Energie)
Ideales Gas, 2-Atomig (N <sub>2</sub> )	$f = 5$	Translation (3), Rotation (2)
Ideales Gas, komplexe Moleküle (H <sub>2</sub> O)	$f = 6 + X$	Translation (3), Rotation (3) & innere Schwingung (X)
Festkörper (Dulong-Petit)	$f = 6$	Schwingung, kinetisch (3), Schwingung, potentiell (3)

Tabelle 2. Theoretische molekulare Freiheitsgrade

Die effektive Zahl der Freiheitsgrade eines Moleküls ist auch in den Wärmekapazitätsparametern des Van-der-Waals-Modells

$$c = f/2 \quad (2.134)$$

enthalten. Unter Verwendung der oben in Gl.(2.2) und (2.49) angegebenen Werte ergibt sich für Wasser und Stickstoff:

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O} : \quad c_w = 3.1 &\Rightarrow f = 6.2 \\ \text{N}_2 : \quad c_a = 2.5 &\Rightarrow f = 5 \end{aligned} \quad (2.135)$$

Die so ermittelten Freiheitsgrade sind in Übereinstimmung mit Tabelle 2.

Eine genauere Betrachtung berücksichtigt, dass die Zahl der Freiheitsgrade nicht im ganzen Zustandsbereich, also nicht für alle Drücke und Temperaturen identisch ist.<sup>37</sup> Man kann experi-

36 Systeme, welchen die Mikrozustände klassisch durch Impulse und Orte  $(p_i, q_i)$  charakterisiert und auf klassische Weise abgezählt werden können (Callen, Fig. 16.3), (Anhang A.1.5). Das ist bei hinreichend grosser Temperatur der Fall. Genauer es ist der Fall, wenn  $\mu \ll kT$  (Callen, 1985, Gl. 18.4). Gase und Festkörper bei Raumtemperatur (abgesehen von den Leitungselektronen bei Metallen) sind näherungsweise klassische Systeme.

37 Über einen grösseren Temperaturbereich ist die Zahl der Freiheitsgrade temperaturabhängig:  $f = f(T)$ . Nach der Quantenmechanik sind die Energiezustände eines Moleküls quantisiert. Für Temperaturen hinreichend nahe am absoluten Nullpunkt können überhaupt keine Energiezustände angeregt werden; es ist dann  $f = 0$  und die Wärmekapazität  $c_v$  verschwindet. Insbesondere bei Phasenübergängen muss die Zahl der Freiheitsgrade bei fallender Temperatur allerdings nicht immer abnehmen; ein Beispiel ist gerade die Kondensation des Wassers, bei welcher die Moleküle der Flüssigphase mehr Freiheitsgrade haben als die Gasmoleküle.

Genauer, man erwartet allgemein bei Gasen eine stufenförmige Funktion der Wärmekapazität  $c_v(T)$ . Die Form der einzelnen Stufen ist im Prinzip durch das Einstein-Modell von Schwingungsmoden gegeben (Callen, 1985, Kap. 15-2, 16-3). Für den Festkörper existieren komplexe Schwingungsmoden bei sehr vielen unterschiedlichen Energien; hier ist die Wärmekapazität näherungsweise durch das Debye-Modell gegeben (Callen, 1985, Kap. 16-7). Bei leitfähigen Metallen kommt noch die sehr viel grössere Wärmekapazität der Leitungselektronen nach Fermi hinzu (Callen, 1985, Kap. 18-4).

Die im Text gegebene einfache Darstellung nimmt an, dass bei dem hier betrachteten Raumtemperaturbereich 0 - 50°C eine feste Zahl von Freiheitsgraden und somit eine konstante Wärmekapazität vorliegt. Beim Gas sind die Translationsfreiheitsgrade und einige Rotationsfreiheitsgrade angeregt. Rotationsbewegungen mit geringem Trägheitsmoment (z.B. die Rotation des hantelförmigen Stickstoffmoleküls um seine Längsachse) oder Schwingungen sind bei Raumtemperatur noch nicht angeregt. Für den (nichtleitenden) Festkörper wird angenommen, dass jedes Atom um seine Ruhelage in alle 3 Raumrichtungen schwingen kann, entsprechend dem einfachen Dulong-Petit-Modell. Dieses klassische Modell entspricht dem Hochtemperatur-Grenzwert des genaueren Debye-Modells: Alle Freiheitsgrade der Gitterschwingungen sind angeregt.

mentell die Wärmekapazitäten von Luft, sowie flüssigem und gasförmigem Wasser bei definierten Bedingungen ermitteln. Die Zahl der Freiheitsgrade steht dann in direktem Zusammenhang mit der volumenkonstanten massenspezifischen Wärmekapazität  $c_V$ . Mit den Formeln für Energie und Wärmekapazität:

$$U = \frac{f}{2} \cdot N \cdot R \cdot T; \quad c_V = \frac{1}{M} \cdot \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (2.136)$$

ergibt sich

$$f = 2 \cdot c_V \cdot \frac{M_{mol}}{R} \quad (2.137)$$

$N$  ist die molare Teilchenzahl,  $M$  die Masse,  $R$  die universelle Gaskonstante und  $M_{mol}$  ist die Molmasse. Bei inkompressiblen Medien (Flüssigkeiten, Festkörper) sind volumenkonstante und druckkonstante Wärmekapazität  $c_p$  identisch. Mit den Wärmekapazitäten nach Stöcker (1994, S.590f.) berechnen sich daraus die empirischen Freiheitsgrade wie in Tabelle 3 angegeben. Man

	$c_V \text{ [J/g}^{-1}\text{K}^{-1}]$	$f \text{ [--]}$
Wasser (flüssig)	4.187	18.139
Eis	2.090	9.054
Wasserdampf	1.381	5.983
Stickstoff	0.741	4.994
Trockene Luft	0.718	4.839

Tabelle 3. Empirische Wärmekapazität und Freiheitsgrade von Wasser, Stickstoff und Luft

sieht, dass die Zahl der Freiheitsgrade bei den Gasen: Wasserdampf ( $wg$ ), und trockene Luft ( $ag$ ) mit den zuvor berechneten Werten von 5-6 gut übereinstimmt. Für Eis ( $ws$ ) liegt sie oberhalb des Wertes von 6 nach Dulong-Petit und bei flüssigem Wasser ( $w\ell$ ) liegt sie mit 18 nochmals deutlich höher. Dies liegt wie bekannt daran, dass das Wassermolekül mit seiner polaren Struktur, der Tetraederbindung H-O-H und den Wasserstoffbrückenbindungen zu den Nachbarmolekülen noch erheblich mehr als 6 Freiheitsgrade für innere Schwingung und Auslenkung besitzt.

### 2.2.3.2. (Freie) Energie und Entropie

Energie:

Für die Energie der Kondensatphase lässt sich allgemein schreiben:

$$\begin{aligned} U_\ell &= U_{free,\ell} + \Delta U_{pores,\ell} \\ &= U_{free,pot,\ell} + U_{free,therm,\ell} + \Delta U_{pores,pot,\ell} + \Delta U_{pores,therm,\ell} \end{aligned} \quad (2.138)$$

Die Gesamtenergie setzt sich aus der Energie der freien Flüssigkeit und der Porenwechselwirkung zusammen. Beide Bestandteile haben nun jeweils einen „thermischen“ und einen „potentiellen“ Anteil.

$U_{free,pot,\ell}$  ist die potentielle bzw. mechanische Wechselwirkungsenergie, welche die Moleküle der freien Flüssigkeit in ihrer mittleren Ruhelage haben, ohne die Energie ihrer mikroskopischen thermischen Bewegung bzw. Schwingung. Sie ist nur sehr schwach temperaturabhängig, bei temperaturabhängiger Dichte  $\rho_{w\ell}(T)$ .

$U_{free,therm,\ell}$  ist die thermische Energie, welche in den angeregten Freiheitsgraden der freien Wassermoleküle enthalten ist. Nach dem Gleichverteilungssatz ergibt sich:

$$\begin{aligned} U_{therm,free,\ell} &= \frac{f}{2} \cdot N_{\#,\ell} \cdot k \cdot T \\ &= \frac{f}{2} \cdot N_{w\ell} \cdot N_{avogadro} \cdot k \cdot T \\ &= \frac{f}{2} \cdot N_{w\ell} \cdot R \cdot T \end{aligned} \quad (2.139)$$

Bei festem  $N_{w\ell}$  und festem  $f$  ist sie proportional zur Temperatur.

Eine anschauliche Interpretation der beiden Bestandteile von  $U_{free,\ell}$  ergibt sich im Van-der-Waals-Modell. Nach Gl. 2.17 lautet die Energie von reinem Wasser ohne Luft und ohne Oberflächeneffekte:

$$U_{free}(T, V, N_w) = \underbrace{c_w \cdot N_w \cdot R \cdot T}_{U_{therm,free,\ell}} - \underbrace{a_w \cdot N_w^2 / V}_{U_{pot,free,\ell}} \quad (2.140)$$

Der erste, temperaturabhängige Term mit dem Parameter  $c_w = f/2$  ist der thermische Anteil, der zweite, temperaturabhängige Term mit Wechselwirkungsenergie  $a_w$  ist der potentielle Anteil. Beim idealen Gas tritt nur der erste Term auf; daher gibt es dort nur eine thermische Energie.

In Anhang A.1.4 wird die Unterscheidung von thermischer und potentieller Energie für ein Mehrphasensystem mit den Komponenten: Ideales Gas, Van-der-Waals-Kondensatphase, Dulong-Petit-Festkörper und temperaturunabhängige Oberflächenenergie weiter ausgearbeitet.

Auch die Porenwechselwirkung kann einen potentiellen und einen thermischen Anteil haben. Den letzteren kann man allgemein durch die mittlere Änderung  $\Delta f_{pores}$  der Freiheitsgrade eines Wassermoleküls in der Kondensatphase gegenüber der freien Flüssigkeit erklären:

$$\Delta U_{pores,therm,\ell} = \frac{\Delta f_{pores,\ell}}{2} \cdot N_{w\ell} \cdot R \cdot T \quad (2.141)$$

Die Abbildung 29 illustriert die beiden Energieanteile am Beispiel der freien Wasseroberfläche.

Das linke Bild ist allgemein bekannt. Es zeigt, wie die potentielle Energie, welche z.B. im Van-der-Waals-Modell durch Parameter  $a_w$  dargestellt wird, ein Wassermolekül in der Kondensatphase bindet. Das Molekül wird von seinen Nachbarn allseitig angezogen. An der Wasseroberfläche ist die Anziehung nur einseitig, weil keine Wechselwirkung zur idealen Gasphase besteht. Die (negative) Bindungsenergie ist also geringer und es ergibt sich eine positive Oberflächenenergie:  $\sigma_{\ell g,pot} > 0$ . In der idealen Gasphase ist die Bindungsenergie Null. Das rechte Bild zeigt nun den thermischen Energieanteil. Nach Abschnitt 2.2.3.1 ergeben sich in der Gasphase 6 Freiheitsgrade und in der Flüssigphase 18 Freiheitsgrade.

Um die thermische Oberflächenenergie  $\Delta U_{pores,therm,w\ell}$  abzuschätzen, müsste man nun wissen: Wird die Zahl der Freiheitsgrade nahe der Oberfläche kleiner oder grösser? Die Abbildung suggeriert: Es gibt dort weniger Freiheitsgrade für die Richtung der Molekularbewegung und weniger Wasserstoffbrückenbindungen, somit weniger Netzwerkschwingungen. Möglicherweise verkleinert sich also die Zahl der Freiheitsgrade durch die Oberflächeneffekte. Das würde bedeuten:

$$\Delta f_{pores,\ell} < 0 \quad (2.142)$$

Man stellt empirisch fest, dass die Oberflächenspannung  $\sigma_{\ell g}(T)$  mit der Temperatur abnimmt (Stöcker, 1994, S.166). Das weist auf eine negative thermische Energie  $\Delta U_{therm}$  und somit auf eine negative Änderung der Freiheitsgrade  $\Delta f_{pores,\ell}$  hin.<sup>38</sup>

<sup>38</sup> Auch unter einem anderen Blickwinkel muss die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit mit der Temperatur abnehmen: Am kritischen Punkt (bei Wasser 374°C) verschwindet der Unterschied zwischen Flüssig- und Gasphase und somit ist die Oberflächenspannung Null.

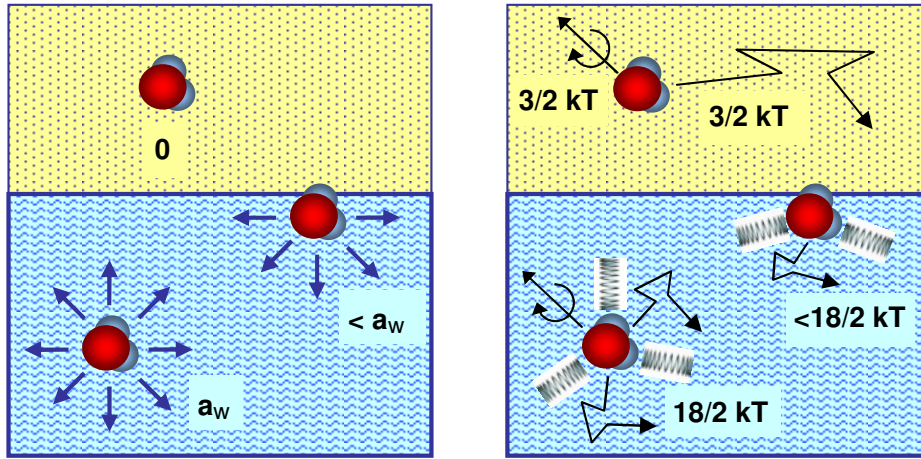


Abbildung 29. Potentielle und thermische Energie an einer Wasseroberfläche. Links: Potentieller Anteil  $U_{pot}$ , rechts: Thermischer Anteil  $U_{therm}$ .

#### Entropie:

Die Porenwechselwirkungsentropie ist weniger anschaulich als die Porenwechselwirkungsenergie. Nachfolgend soll der Zusammenhang der Entropie mit der thermischen Energie und mit den Freiheitsgraden genauer betrachtet werden.

Die Entropie ist definiert als der Logarithmus der Zahl  $\Omega$  der inneren mikroskopischen Zustände des Systems, welche mit den Erhaltungsbedingungen und dem makroskopischen Zustand verträglich sind:

$$S = k \cdot \ln \Omega \quad (2.143)$$

Die Zahl  $\Omega$  ist z.B. für klassische Vielteilchensysteme gegeben durch das Volumen im Orts- und Impulsraum dividiert durch das Wirkungsquantum  $h = 6.626 \times 10^{34} \text{ Js}$  (Callen, 1985, Kap.16-9). Das liegt an der sogenannten Heisenberg'schen Unschärferelation. In einem Intervall

$$\delta p \cdot \delta x = h \quad (2.144)$$

befindet sich gerade ein Mikrozustand.

Der mikroskopische Ortsraum ist der  $3N_{\#}$  - dimensionale Raum der x-, y- und z-Koordinaten aller  $N_{\#}$  Wassermoleküle des Systems. Der mikroskopische Impulsraum ist der  $3N_{\#}$  - dimensionale Raum der x-, y- und z-Impulse aller Wassermoleküle. Die thermische Energie  $U_{therm}$  und die darin enthaltene kinetische Energie  $E_{kin}$  aller Wassermoleküle ist wie jede makroskopische Grösse bei einem festen Systemzustand  $U, V, N \dots$  konstant. Dadurch wird ein fester „Impulsradius“  $R_p$  definiert:

$$E_{kin} \propto R_p \equiv \sum_{i=1}^{N_{\#}} \sqrt{p_{i,x}^2 + p_{i,y}^2 + p_{i,z}^2} = const \quad (2.145)$$

Während bei Gasen und Flüssigkeiten im Ortsraum jedem Molekül das ganze Systemvolumen  $V$  zur Verfügung steht, müssen die Impulse  $p_{i,k}$  in einer Kugelschale mit Radius  $R_p$  liegen. Im dreidimensionalen Bild ( $3N_{\#} = 3$ ) ist diese Bedingung in Abbildung 30 dargestellt.

Für mehr als drei Dimensionen ist die Schale einer „Hyperkugel“ zu berechnen. Damit ergibt sich tatsächlich die Zahl der Mikrozustände und somit die Entropie  $S$ . Das wird in Anhang A.1.5

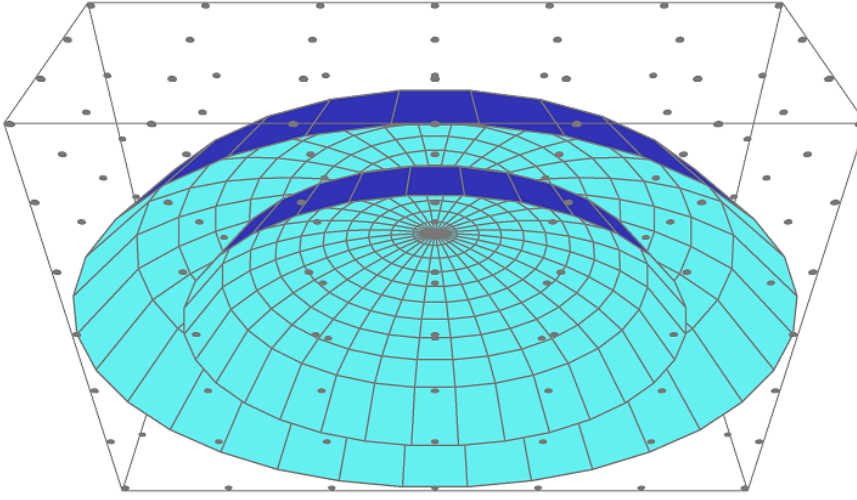


Abbildung 30. 3-dimensionaler Impulsraum mit Koordinatenachsen  $p_1, p_2, p_3$ . Zur Entropie tragen die Quantenzustände bzw. Mikrozustände bei (kleine äquidistante Punkte), die sich zwischen zwei Kugeloberflächen mit Impulsradien  $R_{p1}$  und  $R_{p2} = R_{p1} + dR_p$  befinden. Die Grafik wurde generiert mit dem Programm von Grothmann (2010).

vorgeführt. Dort wird das folgende Ergebnis erhalten:

$$S(T, V, N_w) = N_w \cdot R \cdot \left[ \frac{f_{indiff}}{3} \ln \left( \frac{V/N_w - b_w}{V_0/N_{w,0} - b_w} \right) + \frac{f}{2} \ln \left( \frac{f/2 \cdot R \cdot T}{f/2 \cdot R \cdot T_0} \right) + const(f, f_{indiff}) \right] \quad (2.146)$$

Die Funktion hängt ab von den drei Zustandsgrößen  $T, V, N_w$  einer Phase.  $T_0, V_0$  und  $N_{w,0}$  geben den Referenzzustand an.  $b_w$  ist das Van-der-Waals-Kovolumen. Die Konstante  $const$  ist unabhängig von den Zustandsgrößen. Sie hängt jedoch von den Freiheitsgraden und vom Referenzzustand ab.  $f$  ist die Zahl der Freiheitsgrade. Zusätzlich ergibt sich eine Grösse, welche hier  $f_{indiff}$  genannt wird. Die Bedeutung dieser Grösse macht man sich wie folgt klar: Die Freiheitsgrade  $f$  sind über Gl.(2.139) an die thermische Energie  $U_{therm}$  gekoppelt. Nach dem Gleichverteilungssatz sind Freiheitsgrade diejenigen mikroskopischen Grössen (Orte, Impulse, Rotationswinkel etc. der Moleküle), welche quadratisch in die thermische Energie eingehen. Es gibt jedoch auch mikroskopische Grössen, welche nicht in die Energie eingehen. Die obige Formel berücksichtigt von diesen Grössen nur das Volumen.<sup>39</sup> Wenn in einer Flüssigkeit oder in einem Gas die Teilchen bei konstanter Dichte durcheinanderrdiffundieren, dann leistet zwar die Geschwindigkeit einen Beitrag zur kinetischen Energie und damit auch zur thermischen Energie. Von dem Ort der Teilchen hängt

<sup>39</sup>  $f_{indiff}$  steht vor einem Volumenterm; für die Herleitung im Anhang wurde an einer Stelle  $f_{indiff} = 0$  oder  $f_{indiff} = 3$  benötigt.

die Energie allerdings nicht bzw. nur bedingt<sup>40</sup> ab. Sie ist also indifferent (*indiff*) gegenüber den Freiheitsgraden  $f_{indiff}$ .

Die wichtige Einsicht ist also: Bei indifferenten Freiheitsgraden (entarteten Zuständen) hat die Entropie einen Anteil  $S_{indiff}$ , welcher nicht mit der Energie verbunden ist. Genauso hatte ja auch die Energie einen Anteil  $U_{pot}$ , welcher nicht mit der Entropie verbunden ist. Einfach und anschaulich äussert sich das z.B. darin, dass beim idealen Gas die Entropie vom Volumen abhängig ist, die Energie jedoch nicht.

Mit der oben angegebenen Formel und geeigneten Parametern kann man die Entropie unterschiedlicher Systeme beschreiben, z.B.

$$\begin{aligned} f_{indiff} = 3, b_w = 0, \quad f = 2 \cdot c_w &\rightarrow \text{ideales Gas} \\ f_{indiff} = 3, b_w, \quad f = 2 \cdot c_w &\rightarrow \text{Van der Waals Fluid} \\ f_{indiff} = 0, b_w = 0, \quad f = 6 &\rightarrow \text{Dulong Petit Festkörper} \end{aligned} \quad (2.147)$$

Um den Zusammenhang zwischen Entropie und thermischer Energie darzustellen, kann man Gl.(2.147) auch in der Form schreiben:

$$T \cdot S(T, V, N_w) = N_w \cdot \left[ \begin{aligned} &\frac{f_{indiff}}{3} RT \ln \left( \frac{V/N_w - b_w}{V_0/N_{w,0} - b_w} \right) \\ &+ \frac{U_{therm}(T)}{N_w} \ln \left( \frac{U_{therm}(T)/N_w}{U_{therm}(T_0)/N_{w,0}} \right) \\ &+ \text{const}(f, f_{indiff}) \end{aligned} \right] \quad (2.148)$$

Die Freiheitsgrade  $f$  wurden durch die thermische Energie  $U_{therm}$  ersetzt. Schliesslich soll untersucht werden, welcher Ausdruck sich für die Porenwechselwirkungsentropie ergibt. Sie ist definiert als:

$$\Delta S_{pores,w\ell}(T, p_\ell, N_{w\ell}, N_m) \equiv S_{w\ell}(T, p_\ell, N_{w\ell}, N_m) - S_{free,w\ell}(T, p_\ell, N_{w\ell}) \quad (2.149)$$

also als die Entropiedifferenz einer festen Anzahl von Teilchen bei gleichen Randbedingungen bei Kondensation im porösen Medium und ausserhalb.

Es werden nun feste Kondensatdichte  $\rho_{w\ell} = \rho_{free,\ell}$ , fester Teilchenzahl  $N_{w\ell}$  und somit auch festes Volumen  $V_\ell = V_{free,\ell}$  angenommen werden. Ferner soll gelten:  $f_{indiff} = f_{indiff,free} = 3$ . Dann berechnet man für die Entropiedifferenz:

$$\begin{aligned} \Delta S_{pores,\ell} &\equiv (S_\ell - S_{free,\ell}) \\ &= N_w \cdot R \cdot \left( \frac{f - f_{free}}{2} \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + \left( \text{const}(f) - \text{const}(f_{free}) \right) \right) \end{aligned} \quad (2.150)$$

Man sieht, dass die Änderung der Zahl der Freiheitsgrade  $f - f_{free}$  für die Porenwechselwirkungsentropie verantwortlich ist. Die Differenz der Konstanten  $\text{const}(f) - \text{const}(f_{free})$  ist in der detaillierten Berechnung in Anhang A.1.5 angegeben.

Zusammengefasst kommt man zu der Schlussfolgerung, dass folgende Sachverhalte äquivalent sind:

<sup>40</sup> Beim idealen Gas ändert sich die Energie in Abhängigkeit vom Ort der Moleküle überhaupt nicht, beim Wasser ändert sie sich bedingt: Bei Dichtefluktuationen entsteht natürlich Energie; diese wird jedoch über die Änderung der thermischen Freiheitsgrade  $f$  bzw. durch die Schwingungen des Wassermolekülnetzwerkes berücksichtigt.

- Die Porenwechselwirkung ändert die durchschnittliche Zahl der Freiheitsgrade pro Molekül in der Kondensatphase, d.h.  $f - f_{free} < 0$
- Die Porenwechselwirkung ändert die spezifische thermische Energie  $U_{therm,\ell}/N_{w\ell}$  in der Kondensatphase
- Die Porenwechselwirkungsentropie  $\Delta S_{pores,\ell}$  ist von Null verschieden.

Thermische Porenwechselwirkungsenergie und Porenwechselwirkungsentropie sind im konkreten Fall aus einem Modell nur schwer bestimmbar.

Nachfolgend werden sich zwei einfache Optionen anbieten. Entweder man vernachlässigt die Porenwechselwirkungsentropie. Oder man betrachtet von vornherein die freie Porenwechselwirkungsenergie.

*Freie Energie:*

Oftmals ist die experimentell bestimmte Porenwechselwirkung gar nicht die Energie, sondern die freie Energie. Dies ist z.B. bei Oberflächenspannungen  $\sigma_{\ell g}$  und  $\sigma_{\ell s}$  der Fall, die durch den Randwinkel eines Wassertropfens auf einer Materialoberfläche bestimmt werden (Abschnitt 3.1.2.1), oder durch die Arbeit  $dW$ , welche zum Auseinanderziehen der Flüssigkeit zu einem Film mit einem Drahtbügel erforderlich ist (Stöcker, 1994, S.126).

Der Grund dafür ist natürlich das Temperaturgleichgewicht zwischen der Oberfläche als „System“ und ihrer Umgebung herrscht. In den thermodynamischen Extremalpotentialen, welche aus der Energie abgeleitet sind, z.B. die Gibbs-Energie  $G$  oder das Kondensationspotential  $\Phi_{TD,\ell}$  (siehe unten, Abschnitt 2.3) taucht dann stets der Term

$$F = U - T \cdot S \quad (2.151)$$

auf, also die freie Energie.

Auch für die freie Energie lässt sich der Porenwechselwirkungsanteil angeben; es ist offensichtlich

$$\begin{aligned} F_{\ell} &= F_{free,\ell} + \Delta F_{pores,\ell} \\ &= U_{free,\ell} + \Delta U_{pores,\ell} - T \left( S_{free,\ell} + \Delta S_{pores,\ell} \right) \\ \Rightarrow \Delta F_{pores,\ell} &= \Delta U_{pores,\ell} - T \cdot \Delta S_{pores,\ell} \end{aligned} \quad (2.152)$$

Wenn also bei einer experimentellen Bestimmung der Porenwechselwirkung Temperaturgleichgewicht herrschte und bei der Modellbeschreibung durch ein Extremalpotential Temperaturgleichgewicht angenommen wird, sind auf diese Weise automatisch sowohl die Änderung der Energie als auch die Änderung der Entropie korrekt berücksichtigt. Im Folgenden wird oftmals vereinfachend nur von der Porenwechselwirkungsenergie  $\Delta U_{pores,\ell}$  gesprochen. Bei Bedarf kann sie später problemlos durch die freie Porenwechselwirkungsenergie  $\Delta F_{pores,\ell}$  ersetzt werden.

### 2.2.3.3. Eigenschaften der Porenwechselwirkungsenergiefunktion

Die Porenwechselwirkungsenergie ist abhängig von den Zustandsgrößen des Kondensatsystems:

$$\Delta U_{pores,\ell}(\vec{X}) = \Delta U_{pores,\ell}(S_{\ell}, V_{\ell}, N_{w\ell}, N_{m\ell}) \quad (2.153)$$

Wenn sie keinen thermischen Anteil hat und die Kondensatphase inkompressibel ist, dann vereinfacht sich dies zu

$$\Delta U_{pores,\ell}(N_{w\ell}, N_{m\ell}) \quad (2.154)$$



Der Einfluss des porösen Mediums spiegelt sich in der Zustandsgrösse  $N_{m\ell}$  wieder, welche die Menge der enthaltenen Feststoffmatrix ( $m$ ) in dem betrachteten Bereich  $V_{REV,\ell}$  beschreibt.

Die Funktion  $\Delta U_{pores,\ell}$  ist homogen, wie aus einer einfachen Ausdehnung des Referenzbereiches  $V_{REV,\ell}$  klar wird (Abschnitt 2.2.2.3). Es gilt daher:

$$\begin{aligned} V_{REV,\ell} &\rightarrow \alpha \cdot V_{REV,\ell} \\ \Delta U_{pores,\ell}(\alpha N_{m\ell}, \alpha N_{w\ell}) &= \alpha \cdot \Delta U_{pores,\ell}(N_{m\ell}, N_{w\ell}) \end{aligned} \quad (2.155)$$

Unter diesen Voraussetzungen lassen sich rein formal ein Hauptsatz und eine Euler-Gleichung für diese Funktion angeben:

$$\begin{aligned} d\Delta U_{pores,\ell}(N_{w\ell}, N_{m\ell}) &= \Delta \mu_{pores,w\ell} \cdot dN_{w\ell} + \Delta \mu_{pores,m\ell} \cdot dN_{m\ell} \\ \Delta U_{pores,\ell} &= \Delta \mu_{pores,w\ell} \cdot N_{w\ell} + \Delta \mu_{pores,m\ell} \cdot N_{m\ell} \end{aligned} \quad (2.156)$$

mit

$$\Delta \mu_{pores,w\ell} \equiv \partial (\Delta U_{pores,\ell}) / \partial N_{w\ell}; \quad \Delta \mu_{pores,m\ell} \equiv \partial (\Delta U_{pores,\ell}) / \partial N_{m\ell} \quad (2.157)$$

Vor allem kann man jedoch aufgrund der Homogenität eine spezifische Porenwechselwirkungsenergie definieren. Schreibt man die Porenwechselwirkung als Funktion der Massen anstelle der Teilchenzahlen:

$$\Delta U_{pores,w\ell}(M_{w\ell}, M_{m\ell}) \quad (2.158)$$

dann berechnet man:

$$\begin{aligned} \Delta u_{pores,\ell} &\equiv M_{m\ell}^{-1} \cdot \Delta U_{pores,\ell}(M_{w\ell}, M_{m\ell}) \\ &= \Delta U_{pores,\ell}(M_{w\ell}/M_{m\ell}, M_{m\ell}/M_{m\ell}) \\ &= \Delta U_{pores,\ell}(m_{w\ell}, 1) \\ &= \Delta u_{pores,\ell}(m_{w\ell}) \end{aligned} \quad (2.159)$$

Dabei ist  $m_{w\ell}$  nach Gl.(2.86) der massenbezogene Feuchtegehalt des Materials und  $\Delta u_{pores,\ell}$  ist die massenbezogene Porenwechselwirkung:

$$\Delta u_{pores,\ell}(m_{m\ell}) \equiv \frac{\Delta U_{pores,\ell}}{M_{m\ell}} \quad (2.160)$$

Sie ist angegeben pro Kilogramm festes Material, d.h. Trockenmasse des porösen Körpers.<sup>41</sup>

Der Referenzpunkt lässt sich sehr einfach ermitteln: Bei Feuchtegehalt Null ist keine Kondensatphase vorhanden und dann ist natürlich auch die Porenwechselwirkung Null:

$$m_{w\ell} = 0 \Rightarrow \Delta u_{pores,w\ell} = 0 \quad (2.161)$$

41 Manchmal wird hier  $M_{m\ell}$  geschrieben, wenn hervorgehoben wird, dass nur die Zustandsgrößen der Kondensatphase betrachtet werden, ansonsten gilt natürlich bei gleichen Referenzbereichen für Kondensatphase und Festphase, d.h. bei einem einheitlichen  $V_{REV}$  die Identität  $M_{m\ell} = M_{ms} \equiv M_m$ .

### 2.2.3.4. Zusammenfassung

Durch die Gegenwart des porösen Mediums ändern sich Energie und Entropie. Das lässt sich als eine Änderung in der Kondensatphase um Beträge  $\Delta U_{pores,\ell}$ ,  $\Delta S_{pores,\ell}$  darstellen, wenn die Porenwechselwirkung nur von den Zustandsgrößen der Kondensatphase abhängt.

Sowohl die Energie der freien Flüssigkeit wie auch die Porenwechselwirkungsenergie setzen sich aus einem temperaturunabhängigen „potentiellen“ Anteil  $U_{pot,\ell}$  und aus einem temperaturabhängigen thermischen Anteil  $U_{therm,\ell}(T)$  zusammen. Physikalisch korrespondiert der thermische Anteil mit den Freiheitsgraden des Systems und mit der Entropie. Der potentielle Anteil entspricht einer Ruheenergie und steht nicht in Zusammenhang mit der Entropie.

Es kann nun für die Berechnung äquivalenterweise angenommen werden, dass

- die Porenwechselwirkungsentropie  $\Delta S_{pores,\ell}$  vernachlässigt werden kann
- die Änderung  $\Delta f$  der Freiheitsgrade pro Molekül in der Kondensatphase durch die Porenwechselwirkung klein ist (oder dass nur wenige von den Molekülen der Kondensatphase eine Änderung der Freiheitsgrade erfahren)
- die Temperaturabhängigkeit der Porenwechselwirkungsenergie  $\Delta U_{pores,\ell}$  klein ist
- der thermische Anteil der Porenwechselwirkung  $\Delta U_{pores,therm,\ell}$  gegenüber dem potentiellen Anteil  $\Delta U_{pores,pot,\ell}$  vernachlässigt werden kann

Wenn diese Annahmen nicht erfüllt sind, dann wird die Porenwechselwirkungsentropie immer noch automatisch berücksichtigt, wenn man (aus Modell oder Experiment bestimmt) die *freie* Porenwechselwirkungsenergie  $\Delta F_{pores,\ell}$  statt der Porenwechselwirkungsenergie  $\Delta U_{pores,\ell}$  in die thermodynamischen Potentiale einsetzt, z.B. in Form von gemessenen Oberflächenspannungen.

Es ergeben sich die folgenden Formelerweiterungen für die Entropie und die Energie im porösen Medium gegenüber der freien Flüssigkeit (ohne  $\Delta S_{pores,\ell}$ ):

$$\begin{aligned}
 \Sigma &= \Sigma_{\ell+g+s} \\
 S_g &= S_{free,g}(T, N_{wg}, N_{ag}, V_g) \\
 U_g &= U_{free,g}(T, N_{wg}, N_{ag}, V_g) \\
 S_\ell &= S_{free,\ell}(T, N_{w\ell}) \\
 U_\ell &= U_{free,\ell}(T, N_{w\ell}) + \Delta U_{pores,\ell}(N_{w\ell}, N_{m\ell}, \dots) \\
 U_s &= U_s(T, N_{ms})
 \end{aligned} \tag{2.162}$$

Die einzige Veränderung der thermodynamischen Funktionen durch die Anwesenheit des porösen Mediums ist also (abgesehen davon, dass eine inerte feste Phase (s) hinzukommt) eine modellabhängige zusätzliche Energie  $\Delta U_{pores,\ell}$ .

Die Porenwechselwirkungsenergie ist eine homogene Funktion und kann daher in massenspezifischer Form wie folgt definiert werden:

$$\Delta u_{pores,\ell}(m_{w\ell}) \equiv \frac{\Delta U_{pores,\ell}(M_{w\ell}, M_{m\ell})}{M_{m\ell}} \tag{2.163}$$

## 2.3. Das thermodynamische Kondensationspotential

### 2.3.1. Extremalprinzipien und Legendre-Transformierte

Wie in der Einleitung bereits dargestellt, sind thermodynamische Systeme durch Extremalpotentiale gekennzeichnet. Das ist zurückzuführen auf den zweiten Hauptsatz, d.h. das Maximumprinzip

der Entropie im abgeschlossenen Gesamtsystem  $\Sigma + \Sigma_{env}$ . Hysteresis tritt auf, wenn das Potential mehrere lokale Maxima bzw. Minima aufweist, mit Barrieren dazwischen. Der thermodynamisch stabile Zustand ist gegeben durch das globale Maximum bzw. Minimum.

Ein Potential  $\Phi$  kann rein mechanisch sein (ohne Einfluss von Entropie). Bekanntestes Beispiel ist das Gravitationspotential  $\Phi_{pot} = g \cdot z$ . Ein System der Masse  $M$  hat dann eine potentielle Energie  $U_{pot} = M \cdot g \cdot z$  und erfährt eine mechanische Kraft  $F = dU_{pot}/dz = M \cdot g$ . Zu einem System, bei welchem eine Entropie beteiligt ist, gehört ein thermodynamisches Potential  $\Phi_{TD}$  („TD“ = thermodynamic) in Abhängigkeit von geeigneten Zustandsgrößen  $X_i$ . Es ergeben sich thermodynamische Kräfte  $F_i = \partial\Phi_{TD}/\partial X_i$ , welche die Änderung der Entropie des Gesamtsystems  $\Sigma + \Sigma_{env}$  beschreiben.<sup>42</sup> In einem geschlossenen System ist natürlich die Entropie selbst dieses Potential, mit den Kräften  $F_i \equiv \partial S/\partial X_i$ , vgl. Callen (1985, Gl. 2.26-2.29).

Das nachfolgend zu ermittelnde thermodynamische Potential  $\Phi_{TD,\ell}$  der Kondensatphase ( $\ell$ ) soll auch als Kondensationspotential bezeichnet werden, weil  $\partial\Phi/\partial M_{w\ell}$  die thermodynamische Kraft bei hysteretischer Kondensation beschreibt.

Man kann rein formal aus dem Maximumprinzip der Entropie für geschlossene Systeme ein Minimumprinzip der Energie  $U$  für offene Systeme mit Energieaustausch bei konstanter Entropie  $S$  herleiten (Callen, 1985, Kap. 5-1).<sup>43</sup>

Die anderen bekannten thermodynamischen Potentiale werden aus dem Minimumprinzip der Energie über Legendre-Transformation hergeleitet. Die allgemeine Legendre-Transformierte einer Funktion  $f$  ist wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} L_{[P_1, \dots, P_k]}(f) &\equiv f[P_1, \dots, P_k](P_1, \dots, P_k, X_{k+1}, \dots, X_N) \\ &\equiv f - \sum_{i=1}^k P_i X_i \quad \left| P_i \equiv \partial f(\vec{X}) / \partial X_i \right. \end{aligned} \quad (2.164)$$

In Worten: Die Legendre-Transformierte  $Lf$  einer Funktion  $f(X_1, \dots, X_N)$  bezüglich der intensiven Größen  $P_1, \dots, P_k$  wird auch geschrieben als  $f[P_1, \dots, P_k]$  und hängt von den Variablen  $P_1 \dots P_k, X_{k+1} \dots X_N$  ab. Sie ist definiert als  $Lf = f - P_1 X_1 - \dots - P_k X_k$ .

Diese Funktion hat zwei bemerkenswerte Eigenschaften:

- Wenn  $f$  gegeben ist, dann lässt sich daraus  $f[P_1, \dots, P_k]$  eindeutig bestimmen. Umgekehrt gilt jedoch auch: Wenn  $f[P_1, \dots, P_k]$  gegeben ist, dann lässt sich daraus  $f$  eindeutig bestimmen. Die Darstellung eines Problems durch eine Funktion und durch deren Legendre-Transformierte sind also äquivalent.
- Wenn für  $f$  ein Extremalprinzip gilt, dann gilt auch für  $f[P_1, \dots, P_k]$  ein Extremalprinzip: Man nehme an,  $f$  werde an einem Ort  $\vec{X}$  bezüglich einiger extensiver Größen  $X_i \in X_{k+1}, \dots, X_N$  extremal. Dann wird die Legendre-Transformierte  $Lf$  ebenfalls bezüglich der  $X_i$  extremal. Allerdings bei festgehaltenen  $P_1, \dots, P_k$  anstelle von festgehaltenen  $X_1, \dots, X_k$ .

Wie bekannt, sind die Potentiale: Freie Energie  $F$ , Enthalpie  $H$ , Freie Enthalpie (Gibbs-Energie)  $G$  und Grosskanonisches Potential  $\Phi_G$  alle Legendre-Transformierte der Energie. Mit den Zustandsgrößen

$$\begin{aligned} \vec{X} &= (S, V, N, \dots) \\ \vec{P} &\equiv \partial U / \partial \vec{X} = (T, -p, \mu, \dots) \end{aligned} \quad (2.165)$$

42 Im Unterschied zum Gravitationspotential wird hier das thermodynamische Kondensationspotential nicht in einer massenspezifischen Form gegeben. Alternativ hätte man natürlich z.B. definieren können:  $\Phi_{TD} \equiv U_{TD}/M_{w\ell}$  (in Joule/kg).

43 Das Minimumprinzip der Energie ist konkret anwendbar auf rein mechanische Systeme ohne Entropie bzw. Wärmespeicherkapazität oder Systeme mit fester Wärmekapazität bei konstanter Temperatur. Ein anschauliches Beispiel ist die berühmte Kugel, welche in eine Talmulde hinunterrollt: Bei konstanter Temperatur und konstanter Wärmekapazität ist die Entropie der Kugel konstant und sie strebt den Zustand minimaler potentieller Energie in der Talsohle an. Auch bei einem rein mechanischen System kann es ein thermodynamisches Potential geben: Selbst wenn das System keine Entropie hat, so kann doch die Umgebung eine Entropie haben. Wenn im mechanischen System Reibung stattfindet, dann entsteht Wärme, die sofort an die Umgebung abgegeben wird, sodass die Entropie der Umgebung anwächst.

gilt

$$\begin{aligned}
 F &= U[T] = U - TS \\
 H &= U[-p] = U - (-p)V = U + pV \\
 G &= U[T, -p] = U - TS - (-pV) = U - TS + pV \\
 \Phi_G &= U[T, \mu] = U - TS - \mu N
 \end{aligned} \tag{2.166}$$

Aufgrund der ersten oben angegebenen Eigenschaft der Legendre-Transformation gilt: Wenn  $U(S, V, N, \dots)$  als Fundamentalgleichung ein System vollständig beschreibt, dann muss auch  $U[T] = F(T, V, N, \dots)$  ein System vollständig beschreiben.  $F(T, V, N, \dots)$  ist also ebenfalls eine Fundamentalgleichung.

Aufgrund der zweiten oben angegebenen Eigenschaft der Legendre-Transformation erhält man die Minimum-Prinzipien: Bei Systemen im Kontakt mit einem Temperaturreervoir (konstante Temperatur) ein Minimum der freien Energie  $F$ . Bei konstantem Druck ein Minimum der Enthalpie  $H$  und schliesslich bei konstantem Druck und konstanter Temperatur ein Minimum der Gibbs-Energie  $G$ . Diese Prinzipien waren ja bei der Diskussion des Van-Der-Waals-Modells in Kapitel 2.1 bereits verwendet worden.

Zur Beschreibung der Adsorption auf Oberflächen führen Rouquerol et al. (1999, Kap.2) ein System ein, in welchem die Oberfläche  $A$  als Zustandsgrösse enthalten ist. Ein solches System ist kein physikalisches Ensemble mehr, weil es sich nicht auf eine Ansammlung gleichartiger Teilchen beschränkt. Stattdessen werden Teilchen in unterschiedlichem Zustand betrachtet (Bulk-Flüssigkeit und oberflächennahe Teilchen).<sup>44</sup> Es ergeben sich nun neue Zustandsgrössen und neue Legendre-Transformierte, welche zu der inneren Oberfläche  $A$  gehören, welche bei Rouquerol et al. mit  $\hat{\cdot}$  gekennzeichnet werden, also z.B.

$$\begin{aligned}
 \hat{U} &= U - (-\Pi) \cdot A \\
 F &= U - TS \\
 \hat{F} &= U - TS - (-\Pi) \cdot A \\
 H &= U - (-p) \cdot V \\
 \hat{H} &= H - (-\Pi) \cdot A
 \end{aligned} \tag{2.167}$$

Eine neue intensive Zustandsgrösse ist dabei der Spreitungsdruck  $\Pi$ , welcher formal definiert ist als

$$-\Pi = \partial U / \partial A \tag{2.168}$$

Die Idee, dass man ein Gesamtsystem betrachtet, welches sich aus Oberfläche und Volumenphase zusammensetzt, wird in dieser Arbeit aufgegriffen. Allerdings wird davon ausgegangen, dass die Oberflächenenergien eine eindeutige Funktion der Zustandsgrössen der Kondensatphase sind. Betrachtet man einen Kondensatgehalt  $N_{wl}$  oder mehrere Kondensatgehalte  $N_{wl,i}$  in einem Probenbereich  $N_{ml}$ , dann gehört dazu eine eindeutige Oberflächenkonfiguration. Die Oberfläche ist keine unabhängige Zustandsgrösse, sondern es muss eine Funktion geben:

$$A = A(N_{wl}, N_{ml}) \tag{2.169}$$

<sup>44</sup> Nach Callen (1985, S.360) und Wikipedia (2008, Stichwort „Ensemble“) ist ein Physikalisches Ensemble eine Ansammlung gleichartiger Teilchen bzw. Untersysteme, mit den Zustandsgrössen  $(S, V, N_i, \dots)$ . Ein „kanonisches“ Ensemble bezeichnet das gleiche physikalische System im Temperaturgleichgewicht mit der Umgebung, mit den Zustandsgrössen  $(T, V, N_i, \dots)$ . Ein „grosskanonisches“ Ensemble bezeichnet wiederum das gleiche System, jedoch bei zusätzlichem Austauschgleichgewicht der Teilchen, mit den Zustandsgrössen  $(T, V, \mu_i, \dots)$ .

### 2.3.2. Austauschprozesse mit der Umgebung

Für die Ermittlung des thermodynamischen Kondensationspotentials als Legendre-Transformierte sind zunächst die Austauschprozesse mit der Umgebung zu betrachten. Allgemein üblich sind die folgenden Annahmen:

- Bei Austauschprozessen System-Umgebung bleiben die intensiven Zustandsgrößen  $P_{i,env}$  des Umgebungsreservoirs fast unverändert.
- Innerhalb der Umgebung soll es keine Gradienten intensiver Zustandsgrößen  $\partial P_{i,env}/\partial X_i$  geben, d.h. das Reservoir ist homogen. Dann laufen in der Umgebung nur reversible Prozesse ab und die Entropieproduktion  $dS_{irr,env}$  ist Null.
- Ist die Umgebung kein homogenes Reservoir, so reicht es aus, dass an der Grenze die geforderte Konstanz der intensiven Größen  $P_{i,env}$  besteht und man kann ohne Beschränkung der Allgemeinheit (oBdA) die wahre Umgebung in der Rechnung durch ein geeignetes Reservoir ersetzen.
- Bei ausgetauschten Größen gelten Gleichgewichtsbedingungen  $P_i = P_{i,env}$ . Befinden sich Differenzen  $P_i - P_{i,env} \neq 0$  von intensiven Zustandsgrößen an der Grenze zwischen System und Reservoir, so muss das System bezüglich dieser Größen isoliert sein, d.h. es findet kein Fluss der korrespondierenden extensiven Zustandsgrößen  $X_i$ ,  $X_{i,env}$  statt.

Diese Annahmen müssen im hier vorliegenden Fall noch um folgende Punkte erweitert werden:

- Eine zeitlich veränderliche Randbedingung (z.B. Aussenklima oder Klimaschrank) ist ebenfalls möglich, dies entspricht einem „zeitabhängigen Reservoir“. Jedoch darf die Änderungsgeschwindigkeit der angelegten Klima- bzw. Randbedingungen nicht so gross sein, dass die Gleichgewichtsbedingungen  $P_i = P_{i,env}$  merklich verletzt werden, oder dass sich innerhalb des Materials oder der Umgebung Gradienten  $\partial P_i/\partial x$  oder  $\partial P_{i,env}/\partial x$  ausbilden.
- Bei komplexeren Mehrphasensystemen, welche nicht einfach kanonische Ensembles  $\Sigma(S, V, N_i)$  darstellen, sondern aus mehreren Untersystemen zusammengesetzt sind, sollen der Einfachheit halber nur 1:1-Austauschprozesse (vgl. Abschnitt 2.2.2.4) zwischen den Gesamtgrößen des Systems und der Umgebung stattfinden, z.B.

$$\delta N_{w,env} = -\delta N_w \equiv -\delta N_{w(\ell+g)} \quad (2.170)$$

Bilden sich bei einem Austauschprozess mit der Umgebung doch merkliche Differenzen  $P_i - P_{i,env}$  der Zustandsgrößen aus (z.B. eine Differenz der chemischen Potentiale  $\mu_w - \mu_{w,env}$  bei einer Nichtgleichgewichts-Verdampfung), dann ist der Formalismus zur Bestimmung des thermodynamischen Potentials auf Nichtgleichgewichts-Austauschprozesse mit der Umgebung zu erweitern.

Die hier betrachteten relevanten Transportprozesse sind Wärme-, Feuchte- und Lufttransport. Ob jeweils Gleichgewichtsaustauschprozesse, Ungleichgewichtsaustauschprozesse oder eine Trennung System-Umgebung vorliegen, darüber entscheiden die Randbedingungen sowie die charakteristischen Prozessgeschwindigkeiten. In der Bauphysik kann man z.B. davon ausgehen, dass die folgenden Prozessgeschwindigkeiten gelten:

- Lufttransport bzw. Druckausgleich: Sehr hohe Geschwindigkeit (Strömung durch Fugen und Risse; nur kleine Druckschwankungen im bauphysikalischen Bereich)
- Wärmetransport bzw. Temperatenausgleich: Hohe Geschwindigkeit
- Dampfttransport bzw. Feuchteausgleich: Niedrige Geschwindigkeit (hoher Diffusionswiderstand)

Die ersten beiden Gleichgewichte werden angenommen. Da wie in der Einleitung (Abschnitt 1.4) bereits dargestellt im Rahmen dieser Arbeit nur die lokale Hysteresis der Feuchtespeicherung und nicht die Hysteresis des Feuchtetransportes untersucht werden soll, wird auch für den Dampfttransport ein Gleichgewicht angenommen. Die Verbindung von hysteretischer Feuchtespeicherung und hysteretischem Feuchtetransport wird erst in Abschnitt 5.6.3.2 genauer untersucht.

Für die Ermittlung des thermodynamischen Potentials kann also ein durchgehendes Druck-, Wärme- und Luftfeuchtgleichgewicht angenommen werden. Die hysteretische Verzögerung (und damit verbundene irreversible Entropieproduktion) liegt beim Kondensations- bzw. Verdampfungsprozess.

### 2.3.3. Herleitungsskizze

Die Herleitung des thermodynamischen Kondensationspotentials wird in diesem Abschnitt nur in groben Zügen betrachtet. Im Anhang erfolgt eine detaillierte Herleitung. Dabei soll der Anschaulichkeit halber zunächst heuristisch vorgegangen werden (Abschnitt A.1.6.1). Es wird ein Potential angenommen und untersucht, ob es für das beschriebene System und seine Umgebungsbedingungen geeignet ist. Dieses wird dann sukzessive modifiziert, bis das richtige Potential gefunden ist. Im Abschnitt A.1.6.2 erfolgt schliesslich noch einmal eine systematische Herleitung.

Das System ist in Figur 31 gezeigt. Dort sieht man (grob schematisch) ein Porensystem mit Gas- und Kondensatphase ( $\ell + g$ ), welches den Anschluss an ein Umgebungsreservoir hat.

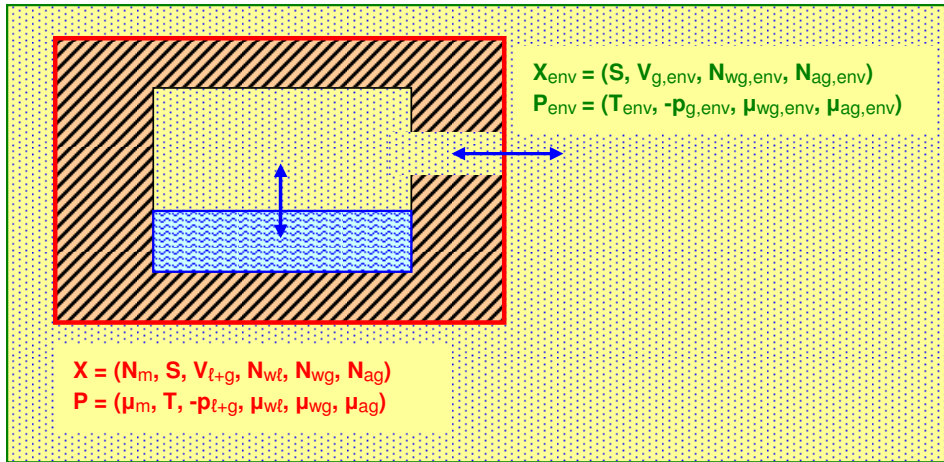


Abbildung 31. Poröses System ( $\ell + g + s$ ) im Gleichgewichtsaustausch mit der Umgebung ( $env$ ) über ein Gas-Perkolationsnetzwerk. Dargestellt sind der Austausch der Kondensatphase mit dem Gasnetzwerk und der Austausch des ganzen REV über das Gasnetzwerk mit der Umgebung.

Man kann bei den Zustandsgrößen von dem in Abschnitt 2.2.2, Abbildung 24 dargestellten System 4 ausgehen. Es gibt ein einheitliches Bezugsvolumen:

$$V_{REV} = V_{REV,\ell} = V_{REV,s} \quad (2.171)$$

Um zu einer materialkonstanten Beschreibung zu kommen, wird die Zustandsgrösse  $N_m$  anstelle von  $V_{REV}$  verwendet.

Die folgenden Austauschprozesse im System sowie zwischen System und Umgebung müssen betrachtet werden: Volumen und Teilchenzahl der festen Phase sind unveränderlich und brauchen nicht weiter betrachtet zu werden:

$$\delta N_{ms} = \delta N_{m\ell} = \delta V_s = 0 \quad (2.172)$$

Das Kondensatsystem ( $\ell$ ) steht mit dem Gas - Perkulationsnetzwerk ( $g$ ) über die folgenden 1:1 - Austauschprozesse im Gleichgewicht:

$$\begin{aligned}\delta S &= 0 \\ \delta V_\ell &= -\delta V_g \Rightarrow p_\ell = p_g = p_{\ell+g} \\ \delta S_\ell &= -\delta S_g \Rightarrow T_\ell = T_g = T_{\ell+g} = T\end{aligned}\quad (2.173)$$

Für den Verdampfungsprozess wird *kein* Gleichgewicht angenommen, und beim spontanen Verdampfungsprozess ist  $\delta S > 0$ .

$$\begin{aligned}\delta S &> 0 \\ \delta N_{w\ell} &= -\delta N_{wg} \Rightarrow \mu_{w\ell} < \mu_{wg}\end{aligned}\quad (2.174)$$

Der sich nach Anwendung dieser Gleichgewichtsprozesse ergebende Satz von Zustandsgrößen des Systems lautet also - wie auch in Abbildung 31 dargestellt:

$$\begin{aligned}\vec{X} &= (N_m, S, V_{\ell+g}, N_{w\ell}, N_{wg}, N_{ag}) \\ \vec{P} &= (\mu_m, T, -p_{\ell+g}, \mu_{w\ell}, \mu_{wg}, \mu_{ag})\end{aligned}\quad (2.175)$$

Das Reservoir steht per Annahme über das Gas-Perkulationsnetzwerk in vollständigem Gleichgewicht mit dem Porenraum. Folgende 1:1-Gleichgewichts-Austauschprozesse zwischen System und Umgebung mit der Gleichgewichtsbedingung

$$\delta S_{tot} = \delta (S + S_{env}) = 0 \quad (2.176)$$

sind hier nun möglich:

$$\begin{aligned}\delta S &= -\delta S_{env} & \Rightarrow T &= T_{env} \\ \delta V_{\ell+g} &= -\delta V_{g,env} & \Rightarrow p_{\ell+g} &= p_{g,env} \\ \delta N_{w(\ell+g)} &= -\delta N_{wg,env} & \Rightarrow \mu_{w(\ell+g)} &= \mu_{wg,env} \\ \delta N_{ag} &= -\delta N_{ag,env} & \Rightarrow \mu_{ag} &= \mu_{ag,env}\end{aligned}\quad (2.177)$$

Um von diesen Austauschprozessen auf das richtige thermodynamische Potential zu kommen, ist ein Wechsel auf die geeigneten Summen-Zustandsgrößen erforderlich. Diese lauten nun

$$\begin{aligned}\vec{X}' &= (N_m, S, V_{\ell+g}, N_{w\ell}, N_{w(\ell+g)}, N_{ag}) \\ \vec{P}' &= (\mu_m, T, -p_{\ell+g}, \tilde{\mu}_{w\ell}, \tilde{\mu}_{w(\ell+g)}, \mu_{ag})\end{aligned}\quad (2.178)$$

Statt dem Wassergehalt der Gasphase  $N_{wg}$  wird nun der Gesamt-Wassergehalt  $N_{w(\ell+g)}$  angegeben. Wie man mit Hilfe der Kettenregel nachweisen kann (siehe Anhang) ergeben sich als neue intensive Zustandsgrößen die chemischen Potentiale:

$$\begin{aligned}\tilde{\mu}_{w\ell} &= \mu_{w\ell} - \mu_{wg} \\ \tilde{\mu}_{w(\ell+g)} &= \mu_{wg}\end{aligned}\quad (2.179)$$

Das richtige thermodynamische Kondensationspotential  $\Phi_{TD}$  ergibt sich nun durch Legendre-Transformation der Energie  $U$  entsprechend den vier Gleichgewichts-Austauschprozessen mit der Umgebung.



Legendre-Transformierte:

$$\begin{aligned}
 \Phi_{TD} &= U \left[ T, -p_{\ell+g}, \tilde{\mu}_{w(\ell+g)}, \mu_{ag} \right] \\
 &= U - TS - \left( -p_{\ell+g} \right) V_{\ell+g} - \tilde{\mu}_{w(\ell+g)} N_{w(\ell+g)} - \mu_{ag} N_{ag} \\
 &= U - TS - \left( -p_{\ell+g} \right) V_{\ell+g} - \mu_g N_{w(\ell+g)} - \mu_{ag} N_{ag}
 \end{aligned} \tag{2.180}$$

was zu der sehr einfachen Euler'schen Beziehung führt (siehe Anhang):

Euler-Gleichung:

$$\begin{aligned}
 \Phi_{TD} &= (\mu_{ms} + \mu_{m\ell}) N_m + \tilde{\mu}_{w\ell} N_{w\ell} \\
 &= (\mu_{ms} + \mu_{m\ell}) N_m + (\mu_{w\ell} - \mu_{wg}) N_{w\ell}
 \end{aligned} \tag{2.181}$$

Das Extremalprinzip  $d\Phi_{TD} = 0$  führt wie zu erwarten bei festem betrachteten Probenkörperbereich  $N_m$  zum Verdampfungsgleichgewicht:

$$\begin{aligned}
 d\Phi_{TD} &= (\mu_{ms} + \mu_{m\ell}) \underbrace{dN_m}_{=0} + (\mu_{w\ell} - \mu_{wg}) dN_{w\ell} \\
 d\Phi_{TD} = 0 &\Rightarrow (\mu_{w\ell} - \mu_{wg}) dN_{w\ell} = 0 \\
 &\Rightarrow \mu_{w\ell} = \mu_{wg}
 \end{aligned} \tag{2.182}$$

An der Euler-Gleichung sieht man, dass das thermodynamische Potential nur noch von den beiden extensiven Grössen  $N_m$  und  $N_{w\ell}$  abhängt. Die Abhängigkeit von den anderen extensiven Grössen ( $V_{\ell+g}$ ,  $N_{wg}$ ,  $N_{ag}$ ) ist aufgrund der Legendre-Transformation verschwunden. Daher ist das Potential der Kondensatphase mit dem des Gesamtsystems fast identisch. Dessen Euler-Gleichung lautet:

Euler-Gleichung (Kondensatphase):

$$\boxed{\Phi_{TD,\ell} = \mu_{m\ell} N_m + (\mu_{w\ell} - \mu_{wg}) N_{w\ell}} \tag{2.183}$$

Die thermodynamischen Potentiale von Gesamtsystem und Kondensatphase alleine unterscheiden sich also nur um den Beitrag der Festphase  $\mu_{ms} \cdot N_m$ .

Das thermodynamische Potential der Kondensatphase lässt sich auch direkt aus einer Legendre-Transformation herleiten. Es hat die Form (siehe Anhang):

Legendre-Transformierte (Kondensatphase):

$$\boxed{\Phi_{TD,\ell} = U_{\ell} - TS_{\ell} - (-pV_{\ell}) - \mu_{wg,env} N_{w\ell}} \tag{2.184}$$

Wird als System alleine die Kondensatphase betrachtet, so sind die festen und gasförmigen Zustandsgrössen der Umgebung (*env*) zuzurechnen. Für Druck und Temperatur liegen ein Gleichgewichte vor, d.h.<sup>45</sup>

$$\boxed{
 \begin{aligned}
 T &= T_{\ell} = T_{env} \\
 p &= p_{\ell} = p_{g,env}
 \end{aligned}
 } \tag{2.185}$$

<sup>45</sup> Es sei daran erinnert, dass der Druck  $p_{\ell}$  unter Verwendung des Kapillardrucks auch geschrieben werden kann als  $p_{\ell} = p_{free,\ell} - p_c$

Der Austausch von Wasser zwischen Kondensatphase und gasförmiger Umgebung ist aufgrund der Hysterisis ein Nichtgleichgewichtsprozess. Es gilt dann

$$\begin{aligned} \delta(S + S_{env}) &> 0 \\ \delta N_{wl} &= -\delta N_{wg,env} \\ \mu_{wl} &<> \mu_{wg,env} \end{aligned} \quad (2.186)$$

Eine systematische Herleitung für die Legendre-Transformierte eines beliebigen Systems, welches auch Nichtgleichgewichts-Austauschprozesse mit der Umgebung hat, wird im Anhang gegeben. U.a. wird dort die folgende Gleichung abgeleitet:

$$\Phi_{TD} = U - \vec{P}_{exch,eq} \vec{X}_{exch,eq} - \vec{P}_{exch,env,noeq} \cdot \vec{X}_{exch,noeq} \quad (2.187)$$

Die Austauschprozesse „*exch*“ (exchange) zwischen System und Umgebung unterteilen sich demnach zum einen in Gleichgewichtsprozesse „*eq*“ (equilibrium) zwischen System und Umgebung. Zum anderen gibt es Nichtgleichgewichts-Austauschprozesse „*noeq*“ (no equilibrium) zwischen System und Umgebung. Die Gleichgewichts-Austauschprozesse haben die Form

$$\begin{aligned} \delta(S + S_{env}) &= 0 \\ \delta \vec{X}_{exch,eq} &= -\delta \vec{X}_{env,exch,eq} \\ \vec{P}_{exch,eq} &= \vec{P}_{env,exch,eq} \end{aligned} \quad (2.188)$$

und die Ungleichgewichts-Austauschprozesse haben die Form

$$\begin{aligned} \delta(S + S_{env}) &> 0 \\ \delta \vec{X}_{exch,noeq} &= -\delta \vec{X}_{env,exch,noeq} \\ \vec{P}_{exch,noeq} &<> \vec{P}_{env,exch,noeq} \end{aligned} \quad (2.189)$$

Es gibt auch nicht ausgetauschte Grössen „*noexch*“, welche bei den betrachteten Prozessen unverändert bleiben, sowie innere Freiheitsgrade „*free*“ des Systems (diese sollen hier mit  $X_{free}$  bezeichnet werden.)

Für das Kondensatsystem gilt:

$$\begin{aligned} \vec{X}_{exch,eq} &= (S_\ell, V_\ell) \\ P_{exch,eq} &= (T, -p) \\ \vec{X}_{exch,noeq} &= (N_{wl}) \\ \vec{P}_{exch,env,noeq} &= (\mu_{wg,env}) \end{aligned} \quad (2.190)$$

Einsetzen dieser Grössen führt ebenfalls zu dem oben angegebenen Potential  $\Phi_{TD,\ell}$ .

### 2.3.4. Zusammenfassung

Summa Summarum wird das thermodynamische Kondensationspotential, das für spontan ablaufende Prozesse einem Minimum entgegenstrebt, generell von folgenden Aspekten festgelegt:

- von der Wahl der Systemgrenzen

- von den angenommenen Zustandsgrößen
- von den stattfindenden Austauschprozessen mit der Umgebung

Für das hier vorliegende System wurden zum einen das ganze *REV* und zum anderen nur die Kondensatphase als System zugrundegelegt. Die dabei berechneten Potentiale  $\Phi_{TD}$  und  $\Phi_{TD,\ell}$  unterscheiden sich bei gegebenen Randbedingungen (Temperatur, Druck und Luftfeuchte) nur um eine Konstante. Dies ist verständlich, weil in beiden Fällen letztlich die Dynamik der Kondensation  $dN_{w\ell}/dt$  beschrieben wird.

Die beiden Grafiken 32 und 33 zeigen noch einmal in der Übersicht, welche Festlegungen (Systemgrenzen / Austauschprozesse) zu den Kondensationspotentialen  $\Phi_{TD}$  und  $\Phi_{TD,\ell}$  führen.

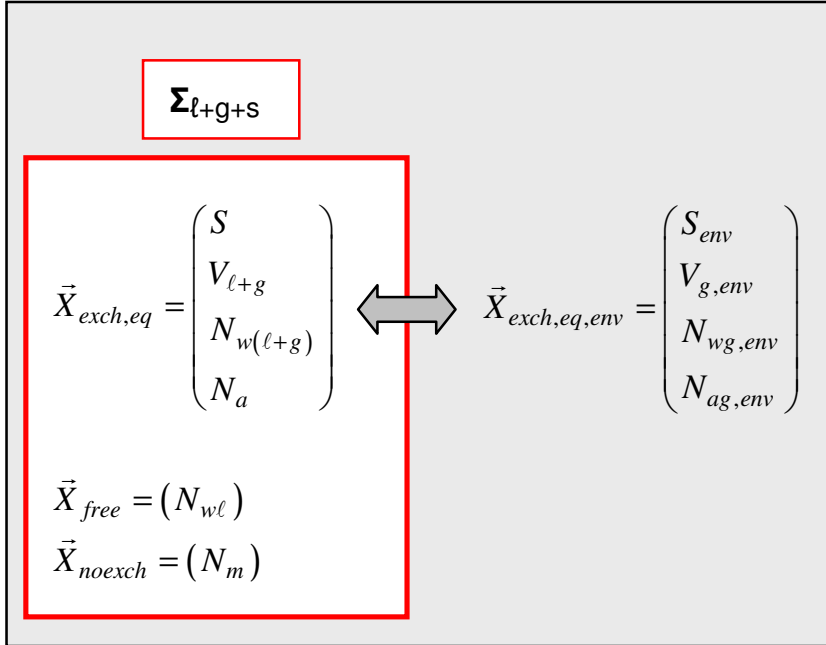


Abbildung 32. Gesamtsystem ( $\ell + g + s$ ) und Austauschprozesse mit der Umgebung, welche zum thermodynamischen Potential  $\Phi_{TD}$  führen

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird nur noch das Potential  $\Phi_{TD,\ell}$  der Kondensatphase betrachtet. Es lautet, wie in Gl. (2.184) bereits angegeben,

$$\boxed{\Phi_{TD,\ell} = U_\ell - TS_\ell - (-pV_\ell) - \mu_{wg,env} N_{w\ell}} \quad (2.191)$$

Wie in Anhang A.1.6.3 gezeigt wird, lässt sich bei mehreren Kondensatsystemen, welche *unabhängig* voneinander an das Gasnetzwerk koppeln (unabhängigen Domänen), das Kondensationspotential als Summe einzelner Potentiale darstellen

$$\Phi_{TD,\ell} = \sum_i \Phi_{TD,\ell,i} \quad (2.192)$$

welche sich nur durch ihre Wassergehalte  $N_{w\ell,i}$  und durch ihre Porenwechselwirkungsenergien  $\Delta U_{pores,\ell,i}$  unterscheiden. Wird das gesamte Kondensationspotential minimal, ist dies äquivalent dazu, dass die Einzelpotentiale alle zugleich minimal werden.

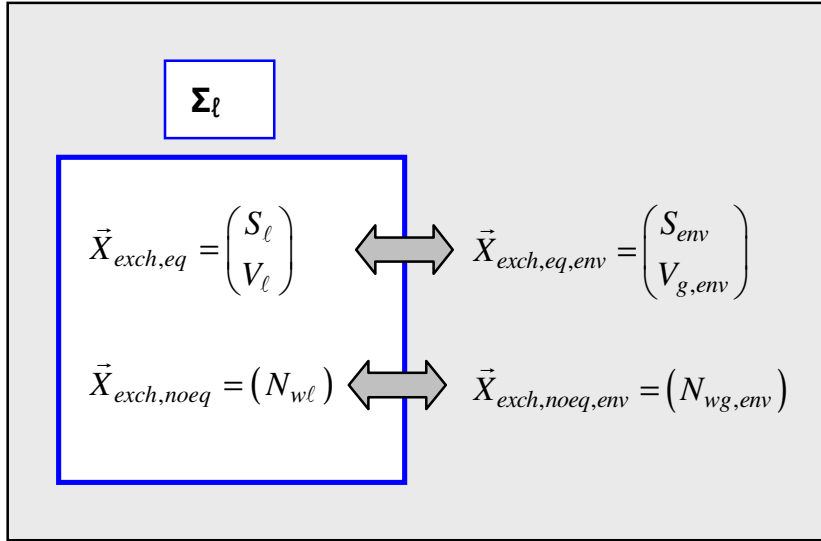


Abbildung 33. Kondensatsystem ( $\ell$ ) und Austauschprozesse mit der Umgebung, welche zum thermodynamischen Potential  $\Phi_{TD,\ell}$  führen

## 2.4. Energie, Entropie und Kondensationspotential im linearen Modell

Nachdem die grundlegenden Beziehungen zwischen den thermodynamischen Grössen (Zustandsgrössen  $X_i$ ,  $P_i$ , Energie und Entropie) im Mehrphasensystem, der Einfluss des porösen Mediums sowie das thermodynamische Kondensationspotential allgemein hergeleitet wurden, kann nun ein konkretes physikalisches Modell verwendet werden. Dieses liefert die Zustandsgleichungen, die erforderlich sind, um Energie, Entropie und thermodynamisches Potential mit Modellparametern explizit zu bestimmen. In Abschnitt 2.1 wurde das Van-der-Waals-Modell hierzu verwendet. Wie jedoch in Abschnitt 2.1.3 dargestellt wurde, beschreibt das Van-der-Waals-Modell mit nur drei Parametern jedoch nicht zutreffend das Verhalten des Wassers im gesamten Zustandsbereich. Andererseits können Vereinfachungen getroffen werden, wenn man nicht zu grosse Variationen in Druck und Temperatur betrachtet. Es wird folgender Ansatz gewählt: Die Gasphase ist ein ideales Gas, Fest- und Flüssigphase sind inkompressibel und alle Phasen haben konstante, empirisch bestimmte Wärmekapazitäten. Mit diesen Annahmen ergibt sich ein Modell mit linearen Gleichungen für Energie und Enthalpie.

### 2.4.1. Das lineare Modell

Ein lineares Modell für die Enthalpie von Gas- und Flüssigphase ohne Porenwechselwirkung,

$$H_{free,\ell+g} = U_{free,\ell+g} - (-p) V_{\ell+g} \quad (2.193)$$

wird z.B. dargestellt in Junglas (2006). Die dort angegebenen Funktionen für die Einzelphasen werden in diesem Abschnitt wiedergegeben, danach wird die Beschreibung an das Mehrphasensystem adaptiert.

Alle spezifischen Grössen werden nachfolgend (wie in der Bauphysik) auf die Massen bezogen und nicht (wie in der Chemie) auf die molaren Teilchenzahlen. Die spezifischen Enthalpien im

Wasserdampf-Luft-Gemisch und in der Flüssigphase (Kondensatphase ohne Porenwechselwirkung) sind demnach wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} h_{ag} &\equiv H_{ag}/M_{ag} \\ h_{wg} &\equiv H_{wg}/M_{wg} \\ h_{free,\ell} &\equiv h_{free,w\ell} = H_{free,w\ell}/M_{w\ell} \end{aligned} \quad (2.194)$$

Die Enthalpien sind dann in linearer Näherung:

$$\begin{aligned} h_{free,w\ell}(T_0, p_0) &\equiv h_{w\ell,0} \\ h_{free,w\ell}(T, p_0) &= c_{p,w\ell} \cdot (T - T_0) + h_{w\ell,0} \\ h_{wg}(T, p_0) &= c_{p,wg} \cdot (T - T_0) + r_w(T_0, p_0) + h_{w\ell,0} \\ h_{ag}(T, p_0) &= c_{p,ag} \cdot (T - T_0) + h_{ag,0} \end{aligned} \quad (2.195)$$

mit einer Definition der Verdampfungsenthalpie (ohne die Porenwechselwirkung):

$$r_w = h_{wg} - h_{free,w\ell} \quad (2.196)$$

und mit einer Definition der massenspezifischen isobaren Wärmekapazitäten:

$$c_p \equiv (\partial h / \partial T)_p \quad (2.197)$$

Nach dieser Definition ist  $c_p$  eigentlich eher eine „Enthalpiekapazität“, als eine Wärmekapazität. Es wird weiter unten noch dargestellt, dass es sich bei  $c_p$  in der Tat um eine Wärmekapazität handelt.

Für die Gesamtenthalpie des Systems lässt sich die Summe bilden:

$$\begin{aligned} H_{free,\ell+g}(p_0, T) &= h_{wg} \cdot M_{wg} + h_{ag} \cdot M_{ag} + h_{free,w\ell} \cdot M_{w\ell} \\ &= (c_{p,wg} \cdot (T - T_0) + r_w(p_0, T_0) + h_{w\ell,0}) \cdot M_{wg} \\ &\quad + (c_{p,ag} \cdot (T - T_0) + h_{ag,0}) \cdot M_{ag} \\ &\quad + (c_{p,w\ell} \cdot (T - T_0) + h_{w\ell,0}) \cdot M_{w\ell} \end{aligned} \quad (2.198)$$

Zur Parametrisierung gibt Junglas (2006) folgende empirische Kenngrößen für die Wärmekapazitäten und die Verdampfungsenthalpie an:

Referenzzustand:	$T_0 \equiv 0^\circ\text{C}, \quad p_0 \equiv 1 \text{ atm}$	
Trockene Luft:	$c_{p,ag}$	$= 1.004 \text{ kJ/kgK}$
Wasserdampf:	$c_{p,wg}$	$= 1.86 \text{ kJ/kgK}$
Flüssiges Wasser:	$c_{p,w\ell}$	$= 4.19 \text{ kJ/kgK}$
Eis:	$c_{p,ws}$	$= 2.04 \text{ kJ/kgK}$
Verdampfungsenthalpie:	$r_w$	$= 2500.9 \text{ kJ/kg}$

(2.199)

### 2.4.2. Herleitungsskizze

Um von den linearen Formeln für die Enthalpie der freien Flüssigkeit und der Gasphase auf entsprechenden Formeln für Energie, Entropie und thermodynamischem Kondensationspotential

zu kommen, ist einiger Rechenaufwand erforderlich. Teilweise sind diese Formeln natürlich aus der Literatur bekannt, aber für eine geschlossene Darstellung mit den hier betrachteten Untersystemen und Zustandsgrößen und mit Blick auf die Porenwechselwirkung ist es doch sinnvoll, eine erneute vollständige Berechnung durchzuführen. Dies wird in Anhang A.1.7 ausführlich unternommen, und zwar in den folgenden Schritten:

- Als erster empirischer Formelparameter wird die druckkonstante (isobare) Wärmekapazität  $c_p$  betrachtet. Diese wurde im vorangegangenen Abschnitt als Änderung der Enthalpie angegeben:

$$c_{p,i\alpha} = \partial h_{i\alpha} / \partial T \Big|_{p=\text{const}} \quad (2.200)$$

Dies gilt sowohl für die flüssige, als auch für die gasförmigen Phasen:  $i = w\ell, wg, ag$ . Es wird dann gezeigt, dass dies mit der allgemeinen Definition einer gemessenen Wärmekapazität als die aus der Umgebung infolge einer Temperaturänderung in das System (bzw. Untersystem) bei konstantem Druck hineinfließende Wärme übereinstimmt:

$$c_{p,i\alpha} \equiv \frac{1}{M_{i\alpha}} \cdot \frac{-\delta Q_{env}}{\delta T} \Big|_{p=\text{const}, M_{i\alpha}=\text{const}} \quad (2.201)$$

Analoge Beziehungen gelten für die volumenkonstante Wärmekapazität:

$$c_{V,i\alpha} = \partial u_{i\alpha} / \partial T \Big|_{V=\text{const}} = \frac{1}{M_{i\alpha}} \cdot \frac{-\delta Q_{env}}{\delta T} \Big|_{V=\text{const}, M_{i\alpha}=\text{const}} \quad (2.202)$$

Schliesslich gelten zwischen der druckkonstanten und der volumenkonstanten Wärmekapazität wie bekannt die folgenden Beziehungen:

$$\begin{aligned} c_{p,i\alpha} &= c_{V,i\alpha} + R_i & i\alpha \in \{wg, ag\} \\ c_{p,i\alpha} &= c_{V,i\alpha} & i\alpha = w\ell \end{aligned} \quad (2.203)$$

mit der Definition der Gaskonstanten von Luft ( $a$ ) und Wasser ( $w$ ) aus der universalen Gaskonstante:

$$R_i \equiv R / M_{mol,i} \quad i \in \{w, a\} \quad (2.204)$$

wobei  $M_{mol,i}$  die Masse vom einem Mol des Stoffes  $i$  bedeutet.

- Als zweiter empirisch zu bestimmender Formelparameter wird die Verdampfungsenthalpie  $r_w$  betrachtet, welche in der Literatur, z.B. Stöcker (1994) für viele Materialien angegeben wird. Diese ist definiert als Differenz der massenspezifischen Enthalpien  $h_{wg}$  und  $h_{w\ell}$  bei freier Verdampfung (ohne Porenwechselwirkungsenergie der Kondensatphase):

$$r_w \equiv h_{wg} - h_{free,w\ell} \quad (2.205)$$

Es wird in Anhang A.1.7.2 bewiesen, dass diese Verdampfungsenthalpie kalorimetrisch messbar ist und zwar über die aus der Umgebung ( $env$ ) in das System hineinfließende Wärme  $-\delta Q_{env}$ .<sup>46</sup> Wenn im System eine Teilchenmenge  $\delta M_{wg} = -\delta M_{w\ell}$  isotherm-isobar

<sup>46</sup> Es wird angenommen, dass in der Umgebung keine irreversible Entropieproduktion stattfindet ( $dS_{irr,env} = 0$ ) und dass auch am Übergang zwischen System und Umgebung sich kein Wärmewiderstand befindet und keine Wärmeverluste auftreten ( $dS_{irr,trans} = 0$ ).

verdampft, dann ist der Zusammenhang zwischen Verdampfungsenthalpie und der in das System hineinfließenden Wärme:

$$r_w = -\delta Q_{env} / \delta M_{wg} \big|_{N_m=const, N_w=const, N_a=const, T=const, p=const} \quad (2.206)$$

Dieser Zusammenhang gilt jedoch *nur für eine freie Flüssigkeit* ohne Porenwechselwirkung. Im allgemeineren Fall, wenn auch ein poröses Medium anwesend ist, gilt immer noch eine allgemeinere Beziehung zwischen Enthalpieänderung des Systems und Wärmeänderung der Umgebung, und zwar in der Form:

$$\boxed{-\delta Q_{env} = \delta H_{\ell+g}} \quad (2.207)$$

Diese Gleichung wird ausführlich im Anhang hergeleitet. Das System  $\Sigma_{\ell+g+s}$  wird dabei als ein Gesamtsystem aufgefasst (keine getrennten Phasen). Zusätzlich wird eine Kontrollrechnung durchgeführt, bei welcher das System nur aus der Kondensatphase  $\Sigma_\ell$  besteht und die gasförmige Phase der Umgebung zugerechnet wird.

Den Zusammenhang zwischen der allgemeinen Verdampfung und der freien Verdampfung (mit Parameter  $r_w$ ) kann man sich wie folgt klar machen. Die Variation  $\delta H_{\ell+g}$  ist allgemein gegeben durch:

$$\delta H_{\ell+g} = \delta (M_{w\ell} \cdot h_{w\ell} + M_{wg} \cdot h_{wg} + M_{ag} \cdot h_{ag}) \quad (2.208)$$

Für die freie Flüssigkeit ergibt sich:

$$\begin{aligned} \delta H_{\ell+g} &= \delta M_{wg} \cdot (h_{wg} - h_{w\ell}) \\ &= \delta M_{wg} \cdot r_w \end{aligned} \quad (2.209)$$

Im porösen Medium gilt dieser Zusammenhang nicht, weil es bei der Verdampfung eine nicht verschwindende Änderung  $\delta h_{w\ell}$  gibt, welche für die Berechnung von  $\delta H_{\ell+g}$  zu berücksichtigen ist. Dies lässt sich übrigens auf einen sehr interessanten tieferen Grund zurückführen: Das Kondensatsystem  $\Sigma_\ell$  ist bei einem Referenzbereich fester Grösse  $V_{REV,\ell}$  bzw.  $N_{m\ell}$  nicht homogen, d.h. es ist

$$U(\alpha \cdot S_\ell, \alpha \cdot V_\ell, \alpha \cdot N_{w\ell}, \alpha \cdot N_{m\ell}) \neq \alpha \cdot U(S_\ell, V_\ell, N_{w\ell}, N_{m\ell}) \quad (2.210)$$

Man kann dies anders ausdrücken: Die Wasserteilchen einer freien Flüssigkeit stellen ein physikalisches Ensemble dar, d.h. eine Ansammlung gleichartiger Untersysteme. Die Wasserteilchen einer Flüssigkeit in einem festen Materialbereich  $N_{m\ell}$  mit Porenwechselwirkung stellen kein physikalisches Ensemble dar, weil sie unterschiedlich stark im Porensystem gebunden sind. Deswegen gilt die Homogenitätsbedingung nicht mehr und auch die spezifische Enthalpie  $h_{w\ell}$  ist nicht mehr konstant. Andererseits ist das Kondensatsystem sehr wohl homogen, wenn man auch den Referenzbereich  $N_{m\ell}$  mitvergrössert:

$$U(\alpha \cdot S_\ell, \alpha \cdot V_\ell, \alpha \cdot N_{w\ell}, \alpha \cdot N_{m\ell}) = \alpha \cdot U(S_\ell, V_\ell, N_{w\ell}, N_{m\ell}) \quad (2.211)$$

Kleine Volumenelemente (REV) in einem „homogenen“ Material sind eine Ansammlung gleichartiger Untersysteme, also ein physikalisches Ensemble und daraus ergibt sich in der Tat eine Homogenitätsbeziehung.<sup>47</sup> Die Aussage „Homogenität“ bzw. „physikalisches Ensemble“ ist also von der Wahl der Zustandsgrössen abhängig!

47 Genauer: Bei der Homogenitätsbeziehung im Text wird angenommen, dass das System, d.h. der betrachtete Materialbereich, durch extensive Zustandsgrössen  $S_\ell, V_\ell, \dots$  vollständig charakterisiert ist. D.h. es liegen konstante, nicht ortsabhängige Dichten  $s_\ell, v_\ell, \dots$  vor und demzufolge auch konstante, nicht ortsabhängige intensive Grössen  $T, p_\ell, \dots$ . Die REV-Untersysteme bilden nur ein physikalisches Ensemble bei ortsunabhängigen Zustandsgrössen in dem betrachteten Materialbereich. Auch die Teilchen einer Phase (ohne Oberflächen) bilden nur ein physikalisches Ensemble, wenn die Phase eine einheitliche Temperatur, einen einheitlichen Druck und einheitliche chemische Potentiale für jede Teilchenart hat.



- Nachdem die benötigten empirischen Parameter (Wärmekapazitäten und Verdampfungswärmen aller Untersysteme) bestimmt bzw. den theoretischen Grössen zugeordnet wurden, können bis auf die Porenwechselwirkung Energie und Entropie in Abhängigkeit von diesen Parametern sowie von den Systemzustandsgrössen ermittelt werden. Nach dem linearen Modell werden konstante Wärmekapazitäten  $c_{p,i}$  in der Nähe des Referenzpunktes angenommen. Dieser soll hier gegeben sein durch:<sup>48</sup>

$$\begin{aligned} T_0 &= 20^\circ\text{C}, \quad p_{g,0} = 1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}, \\ p_{wg,0} &= p_{wg,sat} \text{ bzw. } \varphi = 100\% \text{ RH} \end{aligned} \quad (2.212)$$

Es sollen einfache Druck-Volumen-Beziehungen gelten: Ideale Gasgleichung für die Komponenten  $wg, ag$ , inkompressible Flüssigkeit mit konstanter Dichte  $\rho_{wl} = 1000 \text{ kg/m}^3$  und inerten Festkörper. Mit diesen Annahmen sind alle benötigten Zustandsgleichungen bestimmbar. Gasphase, und freie Flüssigkeit sind homogen (siehe oben). Beim Van-der-Waals-Modell (Abschnitt 2.1.1) wurde bereits vorgeführt, wie sich aus den Zustandsgleichungen und der Homogenitätsbedingung Energie und Entropie durch Integration bestimmen lassen. Genauso werden hier die massenspezifischen Energien  $u_i$  und Entropien  $s_i$  von allen Untersystemen  $i = (ms, wl, ag, wg)$  bestimmt (Anhang A.1.7.3). Lediglich die Referenzpunkte  $u_{0,i\alpha}, s_{0,i\alpha}$  der Energien und Entropien verbleiben zunächst als unbekannte Integrationskonstanten.

- Sowohl Entropienullpunkt als auch Energienullpunkt haben einen physikalisch wohldefinierten Sinn (Anhang A.1.7.4). Der Entropienullpunkt geht auf den 3. thermodynamischen Hauptsatz sowie letztlich auf die Quantenmechanik zurück (siehe auch Abschnitt 2.2.3.2); der Energienullpunkt geht letztlich auf die Relativitätstheorie zurück, da die absolute Energie sich über ihre Massenwirkung ( $E = mc^2$ ) bemerkbar macht.
- Im hier vorliegenden Fall interessiert nur die zeitliche Änderung des makroskopischen Systemzustandes infolge des Anwachsens der Entropie. Dafür sind nur der 1. und 2. Hauptsatz von Interesse, nicht der 3. Hauptsatz. Der Entropienullpunkt spielt daher keine Rolle. Auch der Energienullpunkt spielt keine Rolle. Es lässt sich zeigen, dass die mikroskopischen Gleichungen und damit auch die zeitlichen Änderungen der Zustandsgrössen  $dX_i/dt, dP_i/dt$  bei unabhängigen Verschiebungen von Energie- und Entropienullpunkt für jede Teilchenart  $i$ <sup>49</sup> in der Form

$$\begin{aligned} u_{i,0} &\rightarrow u_{i,0} + \Delta u_i; \quad s_{i,0} \rightarrow s_{i,0} + \Delta s_i \\ i &\in \{w, a, m\} \end{aligned} \quad (2.213)$$

invariant bleiben (siehe Anhang). Allerdings verschieben sich einige Zustandsgrössen (Energie, Entropie, chemische Potentiale usw.) dann um konstante Werte.

- Beim idealen Gas hängen nach Anhang A.1.7.5 die Referenzenergien nur von der Referenztemperatur  $T_0$  ab, die Referenzentropien hängen darüber hinaus noch von den Referenzdrücken  $p_{g,0}$  und  $p_{wg,0}$  bzw.  $p_{ag,0}$  ab:

$$\begin{aligned} u_{wg,0} &= u_{wg}(T_0) \\ u_{ag,0} &= u_{ag}(T_0) \\ s_{wg,0} &= s_{wg}(T_0, p_{wg,0}) \\ s_{ag,0} &= s_{ag}(T_0, p_{ag,0}) = s_{ag}(T_0, p_{g,0} - p_{wg,0}) \end{aligned} \quad (2.214)$$

<sup>48</sup> Für den Referenz-Wasserdampfdruck  $p_{wg,0}$  wird der Sättigungsdampfdruck  $p_{wg,sat}$  angenommen, damit am Referenzpunkt ein Gleichgewichts-Verdampfungszustand vorliegt. Dies vereinfacht später die Rechnungen. Der Referenzpunkt weicht ab von Junglas (2006) mit  $0^\circ\text{C}$ . Ein oftmals angenommener Referenzpunkt liegt auch bei  $23^\circ\text{C}$ , siehe Abschnitt 3.4.3.

<sup>49</sup> Bei Gesamtteilchenzahlerhaltung, d.h.  $N_{wl} + N_{wg} + N_{w,env} = \text{const}$  und  $N_{ag} + N_{a,env} = \text{const}$  und  $N_m + N_{m,env} = \text{const}$ .

Für die massenspezifischen Referenzenergien und -Entropien ergeben sich besonders einfache Formeln, wenn man die Konvention wählt, dass in der idealen Gasphase am Referenzpunkt ( $T_0, p_{g,0}, p_{wg,sat}$ ) Entropie und Energie verschwinden, d.h.

$$\begin{aligned} s_{wg,0} &= s_{wg}(T_0, p_{wg} = p_{wg,sat}) \equiv 0 \\ u_{wg,0} &= u_{wg}(T_0) \equiv 0 \\ s_{ag,0} &= s_{ag}(T_0, p_{ag,0}) = s_{ag}(T_0, p_{g,0} - p_{wg,sat}) \equiv 0 \\ u_{ag,0} &= u_{ag}(T_0) \equiv 0 \end{aligned} \quad (2.215)$$

Die Wahl eines festen Referenzpunktes in der idealen Gasphase hat, wie später noch klar wird, einen weiteren wichtigen Vorteil: Fügt man eine Porenwechselwirkungsenergie hinzu, dann sind die Zustandsgrößen in der idealen Gasphase ( $g$ ) durch die Porenwechselwirkung unbeeinflusst:

$$\begin{aligned} s_{wg} &= s_{free,wg} \\ s_{ag} &= s_{free,ag} \\ u_{wg} &= u_{free,wg} \\ p_{wg} &= p_{free,wg} \\ &\dots \end{aligned} \quad (2.216)$$

- Für die Kondensatphase müssen die Differenzen zwischen Flüssig- und Gasphase am Referenzpunkt bestimmt werden:

$$\begin{aligned} u_{w(\ell-g),free,0} &\equiv u_{wl,free,0} - u_{wg,0} \\ s_{w(\ell-g),free,0} &\equiv s_{wl,free,0} - s_{wg,0} \end{aligned} \quad (2.217)$$

Diese hängen wie folgt von den Zustandsgrößen am Referenzpunkt ab:

$$\begin{aligned} u_{free,w(\ell-g),0} &= u_{free,w(\ell-g)}(T_0) \\ s_{free,w(\ell-g),0} &= s_{free,w(\ell-g)}(T_0, p_{g,0}, p_{wg,0} = p_{wg,sat}) \end{aligned} \quad (2.218)$$

Es stellt sich heraus, dass die gesuchten Differenzen auf die empirisch messbare Verdampfungsenthalpie  $r_{w,0}$  am Referenzpunkt zurückgeführt werden können, welche ja die ganz ähnliche Form hat:

$$r_{w,0} = h_{w(g-\ell),0} = h_{wg,0} - h_{wl,0} \quad (2.219)$$

Die konkrete Herleitung der Energie- und Entropiedifferenzen unter Berücksichtigung der Umgebungsbedingungen einschliesslich des Inertgases ist eine etwas längere Rechnung und erfolgt in Anhang A.1.7.5. Da sie auch einige interessante Aspekte enthält, soll nachfolgend ein Überblick gegeben werden. (Der Index „free“ wird dabei vereinfachend weggelassen.) Zuerst wird die Verdampfungsenthalpie im linearen Modell ausgerechnet. Dazu wird die Gesamtenthalpie  $H_{\ell+g}$  im linearen Modell bestimmt. Dann wird die Variation  $\delta H_{\ell+g}$  berechnet, die einer Verdampfung entspricht. Es ergibt sich:

$$\begin{aligned} r_w &= \delta H_{\ell+g} / \delta M_{wg} \\ &= (c_{p,wg} - c_{p,\ell}) \cdot (T - T_0) + R_w \cdot T_0 - u_{w(\ell-g),0} - p_g / \rho_{w\ell} \end{aligned} \quad (2.220)$$

Man erhält das wichtige Zwischenergebnis, dass die Verdampfungsenthalpie nur von dem Gasdruck und der Temperatur, nicht jedoch vom Wasserdampfdruck  $p_{wg}$  abhängt:

$$r_w = r_w(T, p_g, p_{wg}) \quad (2.221)$$

Wertet man die zuvor erhaltene Gleichung am Referenzpunkt aus und stellt nach der Verdampfungsenergie als gesuchter Grösse um, so ergibt sich als Ergebnis:

$$u_{w(\ell-g),0} = u_{wl}(T_0) - u_{wg}(T_0) = R_w \cdot T_0 - r_w(T_0, p_{g,0}) - p_{g,0}/\rho_{wl} \quad (2.222)$$

Da die Energien beim idealen Gas und bei der inkompressiblen Flüssigkeit nur von der Temperatur  $T_0$  abhängen, nicht jedoch vom Druck  $p_{\ell,0} = p_{g,0}$ , lässt sich schliessen, dass der Term

$$r_w(T_0, p_{g,0}) + p_{g,0}/\rho_{wl} \quad (2.223)$$

unabhängig vom Druck  $p_{g,0}$  ist. Es ergibt sich somit auf einfache Weise die Abhängigkeit der Verdampfungsenthalpie  $r_{w,0}$  vom Referenzdruck.

Schliesslich soll noch die Entropiedifferenz  $s_{w(\ell-g),0}$  am Referenzpunkt bestimmt werden. Dabei kommt es nun in erheblichem Masse darauf an, bei welchem Dampfdruck diese Differenz ermittelt wird. Insbesondere bei  $p_{wg} = p_{wg,sat}$  besteht Verdampfungs-gleichgewicht. Für die Temperaturabhängigkeit dieses Gleichgewichts gilt wie bekannt die Clausius-Clapeyron'sche Dampfdruckgleichung. Diese berücksichtigt standardmässig jedoch nicht das Inertgas. Im Anhang wird daher die folgende „verallgemeinerte“ Dampfdruckgleichung abgeleitet:

$$dT(s_{wg} - s_{wl}) + d(-p_{wg,sat})v_{wg} - d(-p_{wl})v_{wl} = 0 \quad (2.224)$$

Dabei sind  $v_{wg} = V_{wg}/M_{wg}$  und  $v_{wl} = V_{wl}/M_{wl}$  die massenspezifischen Volumina bzw. die reziproken Dichten  $\rho_{wg}^{-1}$  und  $\rho_{wl}^{-1}$ . Man sieht deutlich, dass ein Zusammenhang besteht zwischen Druckänderungen und der gesuchten Entropiedifferenz. Aus dieser Gleichung ergibt sich unter der Annahme, dass kein Inertgas vorliegt und dem dadurch entstehenden Druckgleichgewicht  $p_{wl} = p_g = p_{wg,sat}$  die Standardversion („Jim-Knopf-Version“)<sup>50</sup> der Clausius-Clapeyron-Gleichung:

$$\frac{dp_{wg,sat}}{dT} = \frac{s_{wg} - s_{wl}}{v_{wg} - v_{wl}} \quad (2.225)$$

Diese Gleichung ist identisch mit der Literatur, z.B. Stöcker (1994, S.545). Im bauphysikalischen Fall ist der Gesamtdruck  $p_\ell = p_g$  konstant gleich dem Atmosphärendruck, der Dampfdruck  $p_{wg,sat}$  ist veränderlich, bleibt aber stets deutlich kleiner als der Atmosphärendruck. In der bauphysikalischen Version lässt sich aus der allgemeinen Dampfdruckgleichung sogar eine noch einfachere Beziehung ableiten:

$$\frac{dp_{wg,sat}}{dT} = \frac{s_{wg} - s_{wl}}{v_{wg}} \quad (2.226)$$

In der oftmals getroffenen Näherung (Stöcker, 1994, S.546), dass für Temperaturen weit unterhalb des Tripelpunktes das spezifische Flüssigvolumen viel kleiner ist als das Gasvolumen, d.h.  $v_{wl} \ll v_{wg}$ , sind die Jim-Knopf-Version und die bauphysikalische Version

<sup>50</sup> Unter Bezugnahme auf einen bekannten Roman von M.Ende wird diese Gleichung als „Jim-Knopf-Version“ bezeichnet, weil in diesem Fall der Dampfdruck  $p_{wg,sat}$  mit dem Gesamtdruck  $p_g$  identisch ist und bei hohen Wassertemperaturen  $T$  verwendet werden kann, um eine Dampflokomotive betreiben.

der Dampfdruckgleichung identisch und man erhält in beiden Fällen durch Integration die gleiche Dampfdruckkurve  $p_{wg,sat}(T)$ .

Die Dampfdruckgleichungen zeigen den Zusammenhang zwischen Entropiedifferenz - also Verdampfungsentropie - und temperaturabhängigem Sättigungsdampfdruck  $p_{wg,sat}$ . Gesucht ist jedoch die Entropiedifferenz als Funktion der Verdampfungsenthalpie  $r_w$ . Zur Ermittlung dieser Beziehung kann man von einer sehr allgemeinen Beziehung beim isotherm-isobaren Verdampfungsprozess ausgehen, welche in Anhang A.1.7.2 hergeleitet wurde:

$$\delta H_{\ell+g} = \underbrace{T \cdot \delta S_{\ell+g}}_{\delta Q_{\ell+g}} + \underbrace{(\mu_{w\ell} - \mu_{wg}) \cdot \delta N_{w\ell}}_{T \cdot \delta S_{irr}} \quad (2.227)$$

Die Verdampfungsenthalpie ist gleich der Verdampfungswärme zuzüglich einer irreversiblen Entropieproduktion  $\delta S_{irr}$  innerhalb des Systems. Liegt jedoch eine Gleichgewichtsverdampfung vor, dann ist die irreversible Entropieproduktion Null und man erhält:

$$\delta H_{\ell+g} = T \cdot \delta S_{\ell+g} \quad (2.228)$$

Aus dieser Beziehung kann man naheliegenderweise das Verhältnis zwischen  $h_{w(\ell-g)}$  und  $s_{w(\ell-g)}$  berechnen (siehe Anhang). Aufgrund der Gegenwart der Inertgasphase ist die Rechnung nicht ganz trivial. Eine Porenwechselwirkung wird dabei nicht berücksichtigt. Das Ergebnis ist eine maximal einfache Beziehung, welche man schon durch Hinsehen erwartet hätte:

$$h_{w(\ell-g),0} = T_0 \cdot s_{w(\ell-g),0} \quad (2.229)$$

Zur Kontrolle der Rechnung wird im Anhang noch eine Gleichgewichtsverdampfung in einem abgeschlossenen System berechnet, also unter anderen Randbedingungen. In diesem Fall muss natürlich gelten:  $\delta S_{\ell+g} = 0$ . Die Rechnung führt zum gleichen Ergebnis.

Umgestellt ergibt sich die gesuchte Beziehung (der Index „free“ wird wieder eingesetzt):

$$s_{free,w(\ell-g)}(T_0, p_{g,0}, p_{wg,sat}) = -r_{w,0}/T_0 \quad (2.230)$$

- Gesamtenergie und Entropie des Mehrphasensystems ergeben sich durch Addition von Energie und Entropie aller Untersysteme. Dabei ist es ausreichend, dies zunächst für die freie Flüssigkeit anzugeben. Wie bereits ausführlich dargelegt (Abschnitt 2.2.3), ist es für die Berücksichtigung der Porenwechselwirkung ausreichend, nachträglich eine Porenwechselwirkungsenergie  $\Delta U_{pores,w\ell}$  zur Energie der freien Flüssigphase zu addieren. Zur Porenwechselwirkungsentropie  $\Delta S_{pores,w\ell}$  siehe Abschnitt 2.2.3.2. Somit ergibt sich allgemein:

$$\begin{aligned} U &= \sum_{i\alpha} M_{i\alpha} \cdot u_{free,i\alpha} + M_{m\ell} \cdot \Delta u_{pores,\ell} \\ S &= \sum_{i\alpha} M_{i\alpha} \cdot s_{free,i\alpha} \\ i\alpha &\in \{wg, ag, w\ell, ms\} \end{aligned} \quad (2.231)$$

Die konkrete Bestimmung der Porenwechselwirkungsenergie erfolgt an dieser Stelle nicht, weil sie von dem konkreten Feuchtesorptionsmechanismus abhängt. Die Feuchtesorptionsmechanismen und die sich dann ergebenden Porenwechselwirkungsenergien werden in diesem Kapitel nicht betrachtet, sondern sind der Hauptgegenstand des nachfolgenden Kapitels 3.

- Mit allen zuvor berechneten Formeln und der Definition des Kondensationspotentials in Abhängigkeit von Energie, Entropie und chemischen Potentialen (Abschnitt 2.3.4) erhält man durch Einsetzen das thermodynamische Kondensationspotential  $\Phi_{TD,\ell}$  im linearen Modell (Anhang A.1.7.6). Bei Referenztemperatur  $T_0$  und Referenzdruck  $p_0$ , jedoch beliebigem Dampfdruck  $p_{wg}$  bzw. beliebiger Luftfeuchte  $\varphi = p_{wg}/p_{wg,sat}(T_0)$  ergibt sich ein sehr einfacher Ausdruck:

$$\Phi_{TD,\ell}(T_0, p_{g0}, \varphi, M_{w\ell}) = \Delta U_{pores,\ell} - R_w T_0 \cdot \ln(\varphi) \cdot M_{w\ell} \quad (2.232)$$

Bei Verdampfungsgleichgewicht im Porensystem wird das Kondensationspotential minimal und der Ausdruck liefert tatsächlich die Kelvin-Gleichung:

$$\begin{aligned} \partial \Phi_{TD,\ell} / \partial M_{w\ell} &= d(\Delta U_{pores,\ell}) / dM_{w\ell} - R_w T_0 \cdot \ln(\varphi) \\ &= d(\Delta U_{pores,\ell}) / dV_\ell \cdot dV_\ell / dM_{w\ell} - R_w T_0 \cdot \ln(\varphi) \\ &= p_c \cdot \rho_{w\ell}^{-1} - R_w T_0 \cdot \ln(\varphi) \\ &= 0 \\ \Leftrightarrow p_c &= \rho_{w\ell} \cdot R_w T_0 \cdot \ln(\varphi) \end{aligned} \quad (2.233)$$

### 2.4.3. Zusammenstellung der Ergebnisformeln

Die ermittelten Formeln für Entropie, Energie und das Kondensationspotential nach dem linearen Modell werden nachfolgend aufgelistet. Der Index „free“ wird nur bei Energie und Entropie ( $s, u$ ) angegeben. In der Gasphase ( $wg, ag$ ) und in der Festphase ( $s$ ) gilt  $s_{wg} = s_{free,wg}$  und  $u_{wg} = u_{free,wg}$ ,  $s_s = s_{free,s}$ ,  $u_s = u_{free,s}$ .<sup>51</sup> Alle Parameter: Wärmekapazitäten und Verdampfungswärmen beziehen sich auf die freie Flüssigkeit.

*Spezifische Energien (ideales Gas, freie Flüssigkeit, inerter Festkörper):*

$$\begin{aligned} u_{wg}(T) &= (c_{p,wg} - R_w) \cdot (T - T_0) \\ u_{ag}(T) &= (c_{p,ag} - R_a) \cdot (T - T_0) \\ u_{free,\ell}(T) &= c_{p,\ell} \cdot (T - T_0) + u_{free,w(\ell-g)}(T_0) \\ &\quad \left| u_{free,w(\ell-g)}(T_0) = R_w \cdot T_0 - r(T_0, p_{g,0}) - p_{g,0} / \rho_{w\ell} \right. \\ u_s(T) &= c_{p,ms} \cdot T \end{aligned} \quad (2.234)$$

*Spezifische Porenwechselwirkungsenergie:*

$$\begin{aligned} \Delta u_{\ell,pores}(m_{w\ell}) &= \Delta U_{\ell,pores}(M_{m\ell}, M_{w\ell}) / M_{m\ell} \\ |m_{w\ell} &\equiv M_{w\ell} / M_{m\ell} \end{aligned} \quad (2.235)$$

Alle spezifischen Grössen auf die Massen der jeweiligen Untersysteme bezogen werden:  $u_{wg} = U_{wg} / M_{wg}$  usw. Die spezifische Porenwechselwirkungsenergie wird jedoch auf die Trockenmasse  $M_{m\ell}$  bezogen, genau wie auch der Feuchtegehalt  $m_{w\ell}$  (vgl. Abschnitt 2.2.3.3).

<sup>51</sup> Der poröse Festkörper hat eine feste innere Oberfläche  $A_{por}$ . Mit „free, s“ ist der vollständig trockene Festkörper einschliesslich dieser Oberfläche gemeint. Dann ergibt sich Konsistenz mit den Überlegungen zu Oberflächenspannungen (Abschnitt 3.1.2.1 und Abbildung 38).

Spezifische Entropien:

$$\begin{aligned}
 s_{wg}(T, p_{wg}) &= c_{p,wg} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - R_w \cdot \ln\left(\frac{p_{wg}}{p_{wg,0}}\right) \\
 s_{ag}(T, p_{ag}) &= c_{p,ag} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - R_a \cdot \ln\left(\frac{p_{ag}}{p_{ag,0}}\right) \\
 s_{free,\ell}(T) &= c_{p,\ell} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + s_{free,w(\ell-g)}(T_0, p_{g,0}, p_{wg,0}) \\
 &\quad \left| \begin{aligned} s_{free,w(\ell-g)}(T_0, p_{g,0}, p_{wg,sat}) &= -r(T_0, p_{g,0}) / T_0 \\ s_{free,w(\ell-g)}(T_0, p_{g,0}, p_{wg,0}) &= -r(T_0, p_{g,0}) / T_0 - R_w \ln(p_{wg,sat} / p_{wg,0}) \end{aligned} \right. \\
 s_s(T) &= c_{p,ms} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)
 \end{aligned} \tag{2.236}$$

Für die Differenzentropie  $s_{free,w(\ell-g)}$  wurden zwei Formeln angegeben; einmal der einfache Fall mit Sättigungsdampfdruck  $p_{wg,sat}$  am Referenzpunkt und der Fall mit beliebigem Dampfdruck  $p_{wg,0}$  am Referenzpunkt.

Gesamtenergie und Gesamtentropie:

$$\begin{aligned}
 U &= M_{ms} \cdot u_s + M_{wl} \cdot u_{free,\ell} + M_{ml} \cdot \Delta u_{pores,\ell} + M_{wg} \cdot u_{wg} + M_{ag} \cdot u_{ag} \\
 S &= M_{ms} \cdot u_s + M_{wl} \cdot s_{free,\ell} + M_{wg} \cdot s_{wg} + M_{ag} \cdot s_{ag}
 \end{aligned} \tag{2.237}$$

Energie und Entropie der Kondensatphase:

$$\begin{aligned}
 U_\ell &= M_{ml} \cdot \Delta u_{pores,\ell} + M_{wl} \cdot u_{free,\ell} \\
 S_\ell &= M_{wl} \cdot s_{free,\ell}
 \end{aligned} \tag{2.238}$$

Chemische Potentiale

In Abhängigkeit der molaren Teilchenzahl  $N_{wg}$ :

$$\begin{aligned}
 \mu_{wg} &= G_{wg} / N_{wg} \\
 &= (u_{wg} - T \cdot s_{wg} + R_w \cdot T) \cdot M_{mol,w} \\
 \mu_{ag} &= (u_{ag} - T \cdot s_{ag} + R_a \cdot T) \cdot M_{mol,a}
 \end{aligned} \tag{2.239}$$

In Abhängigkeit der Masse  $M_{wg}$ :

$$\begin{aligned}
 \mu_{mass,wg} &= G_{wg} / M_{wg} \\
 &= u_{wg} - T \cdot s_{wg} + R_w \cdot T \\
 \mu_{mass,ag} &= u_{ag} - T \cdot s_{ag} + R_a \cdot T
 \end{aligned} \tag{2.240}$$

Thermodynamisches Kondensationspotential

Allgemeine Formel:

$$\begin{aligned}
 \Phi_{TD,\ell} &\equiv U_\ell - TS_\ell - (-p_g V_\ell) - \mu_{wg} N_{wl} \\
 &= U_\ell - TS_\ell - (-p_g V_\ell) - \mu_{mass,wg} M_{wl}
 \end{aligned} \tag{2.241}$$

Nach Einsetzen der Funktionen:

$$\begin{aligned} \Phi_{TD,\ell}(T, p_g, p_{wg}, M_{w\ell}) \\ = \Delta U_{pores,\ell} + \left[ \begin{aligned} &(p_g - p_{g,0}) \cdot \rho_{w\ell}^{-1} - R_w T \cdot \ln \left( \frac{p_{wg}}{p_{wg,sat}} \right) \\ &+ (c_{p,w\ell} - c_{p,wg}) \cdot \left( (T - T_0) - T \cdot \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) \right) \\ &+ r(T_0, p_{g,0}) \cdot \left( \frac{T}{T_0} - 1 \right) \end{aligned} \right] \cdot M_{w\ell} \end{aligned} \quad (2.242)$$

An einem festen Referenzpunkt  $p_g = p_{g,0}, T = T_0$ :

$$\boxed{\Phi_{TD,\ell}(T_0, p_{g,0}, \varphi, M_{w\ell}) = \Delta U_{pores,\ell} - R_w T_0 \cdot \ln(\varphi) \cdot M_{w\ell}} \quad (2.243)$$

Steigung des Kondensationspotentials am Referenzpunkt:

$$\partial \Phi_{TD,\ell} / \partial M_{w\ell} = \partial (\Delta U_{pores,\ell}) / \partial V_\ell \cdot \rho_{w\ell}^{-1} - R_w T_0 \cdot \ln(\varphi) \quad (2.244)$$

#### 2.4.4. Ermittlung der Formelparameter

In diesem Abschnitt werden die benötigten Parameter für die im vorigen Abschnitt angegebenen Formeln aus der Literatur zusammengetragen. Abgeleitete Parameter werden berechnet. Es werden zwei unabhängige Quellen verglichen: Junglas (2006), Stöcker (2004).

Die Porenwechselwirkungsenergien verbleiben als einzige Unbekannte. Alle anderen benötigten Parameter der Kondensatphase beziehen sich auf die freie Flüssigkeit.

Als Erstes wird der Referenzpunkt festgelegt:

$$\begin{aligned} T_0 &= 20^\circ \text{C} = (273.15 + 20) \text{K} \\ p_{g,0} &= 1 \text{ atm} = 1.01325 \text{ bar} \end{aligned} \quad (2.245)$$

Der Sättigungsdampfdruck unter diesen Bedingungen wird z.B. in der DIN EN ISO 13788 (2001, „Glaser-Verfahren“, Formel A.6) angegeben:

$$p_{wg,sat}(T) = \begin{cases} = 288.68 \text{ Pa} \times \left( 1.098 + \frac{T[\text{K}] - 273.15}{100} \right)^{8.02} & 0^\circ \text{C} < T < 30^\circ \text{C} \\ = 4.689 \text{ Pa} \times \left( 1.486 + \frac{T[\text{K}] - 273.15}{100} \right)^{12.30} & 20^\circ \text{C} < T < 0^\circ \text{C} \end{cases} \quad (2.246)$$

(Zu weiteren Details siehe Abschnitt 3.4.3.) Für die Referenzbedingung wird direkt tabellarisch der folgende Wert angegeben (übereinstimmend DIN EN ISO 13788 (2001) und Stöcker (1994, S.600):

$$p_{wg,sat}(20^\circ \text{C}, 1.01325 \text{ bar}) = 2340 \text{ Pa} \quad (2.247)$$

Die Gaskonstanten  $R_a, R_w$  für Wasser und trockene Luft haben die folgenden Werte (Stöcker, 1994, S.587):

$$\begin{aligned} R_w &= 461.25 \text{ J kg}^{-1} \text{K}^{-1} \\ R_a &= 286.91 \text{ J kg}^{-1} \text{K}^{-1} \end{aligned} \quad (2.248)$$



Die Gaskonstante für trockene Luft kann zur Kontrolle mit den Gaskonstanten für Stickstoff und Sauerstoff verglichen werden (Stöcker, 1994, S.587):

$$\begin{aligned} R_{\text{nitrogen}} &= 296.61 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ R_{\text{oxygen}} &= 259.69 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned} \quad (2.249)$$

In der Tat liegt die Gaskonstante  $R_a$  des Luftgemisches (79% Stickstoff, 21% Sauerstoff) zwischen den Werten für Stickstoff und Sauerstoff, etwas mehr beim Stickstoff.

Die massenspezifischen Volumina des Wasserdampfes und analog der trockenen Luft am Referenzpunkt berechnen sich aus der geeignet umgestellten idealen Gasgleichung (vgl. Abschnitt 2.4.3). Wasserdampf:

$$\begin{aligned} v_{wg,0} &= R_w \cdot T_0 / p_{wg,sat} \\ &= 461.25 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (20 + 273.15) \text{ K} / 2340 \text{ Pa} \\ &= 57.784 \text{ m}^3 / \text{kg} \end{aligned} \quad (2.250)$$

Trockene Luft:

$$\begin{aligned} v_{ag,0} &= R_a \cdot T_0 / p_{ag,0} \\ &= R_a \cdot T_0 / (p_{g,0} - p_{wg,sat}(T_0)) \\ &= 286.91 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (20 + 273.15) \text{ K} / (101325 - 2340) \text{ Pa} \\ &= 0.8497 \text{ m}^3 / \text{kg} \end{aligned} \quad (2.251)$$

Wieder kann man eine Kontrolle durchführen: Die Dichte der wassergesättigten Luft kann durch die soeben berechneten massenspezifischen Volumina ausgedrückt werden:

$$\rho_{g,0} = \frac{M_{wg,0} + M_{ag,0}}{V_g} = \rho_{wg,0} + \rho_{ag,0} = \frac{1}{v_{wg,0}} + \frac{1}{v_{ag,0}} = 1.194 \text{ kg/m}^3 \quad (2.252)$$

Für trockene Luft kann man unabhängig berechnen:

$$\begin{aligned} \rho_{g,dry} &= p_{g,0} / (R_a \cdot T_0) \\ &= 101325 / (286.91 \times (273.15 + 20)) \text{ kg/m}^3 \\ &= 1.204 \text{ kg/m}^3 \end{aligned} \quad (2.253)$$

Die wassergesättigte Luft ist also etwas leichter als die trockene Luft, in Übereinstimmung mit Stöcker (1994, S.550). Für eine Referenztemperatur von 20°C ergeben sich Stöcker (1994, S.590) folgende Werte für die Wärmekapazitäten an:

$$\begin{aligned} c_{p,ag} &= 1.005 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1} = 1.005 \times 10^3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ c_{p,wg} &= 1.842 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1} = 1.842 \times 10^3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ c_{p,w\ell} &= 4.187 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1} = 4.187 \times 10^3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned} \quad (2.254)$$

Bei Junglas (siehe oben, Abschnitt 2.4.1) wurde abweichend eine Referenztemperatur  $T_0 = 0^\circ \text{C}$  zugrundegelegt. Trotzdem ergeben sich vergleichbare Werte. Dies bestätigt die Näherung der konstanten Wärmekapazitäten.

Die Verdampfungsenthalpie von Wasser (bei 20°C, jedoch ohne Vorhandensein eines äußeren Luftdrucks  $p_{ag}$ ) lässt sich nach den Tabellen von Stöcker (1994), S.600 berechnen:

$$\begin{aligned}
 r_w(T_0 = 20^\circ\text{C}, p_{wg,sat} = 2340\text{ Pa}) \\
 &= h_{wg} - h_{wl} \\
 &= (2538.1 - 83.9) \text{ kJ/kg} \\
 &= 2454.2 \times 10^3 \text{ J/kg}
 \end{aligned} \tag{2.255}$$

Es soll nun zusätzlich noch der Einfluss des Druckes  $p_{ag,0}$  der Inertgasphase auf die Verdampfungsenthalpie untersucht werden. In Anhang A.1.7.5 wurde bei der Berechnung des Energienullpunktes ausführlich gezeigt, dass die Verdampfungsenthalpie um einen entsprechenden Zusatzterm  $-p_{ag}/\rho_{wl}$  zu ergänzen ist:

$$\begin{aligned}
 r_0(p_{g,0}, T_0) &= r_0(p_{wg,sat}, T_0) - p_{ag,0}/\rho_{wl} \\
 &= r_0(p_{wg,sat}, T_0) + (p_{wg,sat} - p_{g,0})/\rho_{wl}
 \end{aligned} \tag{2.256}$$

Einsetzen liefert

$$\begin{aligned}
 r_0(p_{g,0}, T_0) &= r_0(p_{wg,sat}, T_0) + (p_{wg,sat} - p_{g,0})/\rho_{wl} \\
 &= 2454.2 \times 10^3 \text{ J/kg} + (2340 \text{ Pa} - 101325 \text{ Pa})/(1000 \text{ kg/m}^3) \\
 &= [2454.2 \times 10^3 + (2340 - 101325)/1000] \times \text{J/kg} \\
 &= 2454.1 \times 10^3 \text{ J/kg}
 \end{aligned} \tag{2.257}$$

Man sieht also in den konkreten Zahlen, dass der Inertgasdruck die Verdampfungsenthalpie (und damit auch das Verdampfungsgleichgewicht und den Sättigungsdampfdruck) kaum beeinflusst. Der Einfluss der Temperatur auf die Verdampfungsenthalpie ist deutlich grösser. Zwischen den beiden Quellen (Stöcker, Junglas) ergibt sich eine Differenz von immerhin 50 kJ/kg. Wie man aus der Tabelle bei Stöcker (1994, S. 600) sehen kann, hat die Verdampfungsenthalpie  $h_{wg} - h_{wl}$  bei 20°C den oben angegebenen Wert von 2454 kJ/kg. Senkt man die Temperatur jedoch auf 0°C ab, so vergrößert sich die Verdampfungsenthalpie tatsächlich auf den von Junglas angegebenen Wert von 2500 kJ/kg. Der physikalische Grund dafür, dass die Verdampfungsenthalpie für kleinere Temperaturen grösser wird, liegt darin, dass die Wärmekapazität von flüssigem Wasser deutlich höher ist als die von gasförmigem Wasser. Bei Verkleinerung der Temperatur nimmt also die gespeicherte Wärme in der flüssigen Phase stärker ab als in der gasförmigen Phase. Damit nimmt die Enthalpiedifferenz (Gas minus Flüssig) zu.

Als nächstes soll der explizite Zahlenwert für den Energieshift  $u_{w(\ell-g)}$  berechnet werden. Es ist

$$\begin{aligned}
 u_{w(\ell-g)}(T_0) &= R_w \cdot T_0 - r(T_0, p_{g,0}) - p_{g,0}/\rho_\ell \\
 &= 461.25 \text{ J/kgK} \times (273.15 + 20) \times \text{K} + (-2454.1 - 0.1) \times 1 \times 10^3 \text{ J/kg} \\
 &= -2318.985 \times 10^3 \text{ J/kg}
 \end{aligned} \tag{2.258}$$

Für den Entropieshift berechnet man:

$$\begin{aligned}
 s_{w(\ell-g),0}(T_0, p_{g,0}) &= -r_w(T_0, p_{g,0}, p_{wg,sat})/T_0 \\
 &= \frac{2454.1 \times 10^3 \text{ J/kg}}{(273.15 + 20)\text{K}} \\
 &= -8371.486 \text{ J/kgK}
 \end{aligned} \tag{2.259}$$

Es ist nicht verwunderlich, dass Energieshift und Referenzentropie der Flüssigphase kleiner als Null sind, weil ja nach der hier getroffenen Konvention die Nullpunkte jeweils in der Gasphase festgemacht wurden: Die Entropie der Gasphase ist Null am Referenzzustand, die Energie der Gasphase ist Null beim absoluten Temperaturnullpunkt. Energie und Entropie der Flüssigphase sind kleiner als in der Gasphase und somit negativ.

### 2.5. Prozessdynamik der Feuchtesorption

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die Zustandsgrößen des Sorptionssystems sowie das sich ergebende thermodynamische Kondensationspotential ermittelt. Damit sind die Grundlagen für die Beschreibung der Gleichgewichts-Feuchtesorption, sowie der *zeitunabhängigen* hysteretischen Feuchtesorption gelegt: Das System muss sich stets dauerhaft in den Minima des Kondensationspotentials befinden. Es fehlt nun lediglich noch die Erarbeitung der Grundlagen des *zeitabhängigen* Sorptionsverhaltens: Wie in der Einleitung (Abschnitt 1.4) bereits dargelegt wurde, ergibt sich ein zeitabhängig verzögertes Verhalten des Systems durch eine langsame Bewegung an einem Abhang des Kondensationspotentials oder durch eine langsame Überwindung der Potentialbarriere zwischen zwei metastabilen Zuständen infolge thermischer Fluktuation.

#### 2.5.1. Reaktion und Diffusion

Die Bewegung am Hang des thermodynamischen Potentials oder die Überwindung von sehr kleinen Barrieren des thermodynamischen Potentials kann im weitesten Sinn als Diffusionsvorgang angesehen werden. Dazu gehört dann: Verzögerte Oberflächenadsorption, verzögerte Umverteilung von Wasser aus grossen in kleinere Poren, Absorption durch Eindiffusion in die Materialstruktur usw. Überwindet das System (z.B. bei einer Hydratation) eine mehr oder weniger grosse Potentialbarriere, um in ein tiefergelegenes Potentialminimum zu gelangen, so wird dies in der Chemie als eine exotherme Reaktion mit Aktivierungsenergiebarriere angesehen. Die hier betrachteten Sorptionsvorgänge lassen sich demnach allgemein als „Diffusions-Reaktions-Prozesse“ auffassen. Die Zeitabhängigkeit ist dann durch die Reaktionsgeschwindigkeit solcher Prozesse gegeben.

Ein Diffusions-Reaktionsprozess ist schematisch in Abbildung 34 dargestellt. Die freien Wassermoleküle ( $A$ ) sind anfangs von ihrem Reaktionsort bzw. anderen Reaktionspartnern ( $B$ ) getrennt. (Zustand  $A + B$  in der Abbildung). Sie überwinden eine Diffusionszone mit vielen kleineren Barrieren für den Diffusionswiderstand. Dies können lokale Kraftfeldbarrieren von Molekülen des Festkörpers sein, aber auch Stossprozesse und kurzreichweitige Wechselwirkungen der Wassermoleküle untereinander oder mit Luftmolekülen. Schliesslich erreichen die Wassermoleküle die chemische Reaktionszone und liegen neben ihren Reaktionspartnern vor (Zustand  $AB$ ). Abschliessend findet die Reaktion statt, bei welcher eine grosse Barriere in Form der Aktivierungsenergie zu überwinden ist und das Reaktionsprodukt ( $P$ ) erreicht wird.

Der Diffusions-Reaktionsprozess lässt sich auf einen Reaktionsprozess vereinfachen: Zuerst wird für die vielen kleinen Barrieren beim Diffusionsprozess eine grössere effektive Barriere angenommen. Somit hat man ein System mit zwei hintereinandergeschalteten Barrieren (Diffusion, Reaktion.) Für diese beiden Barrieren ergibt sich wiederum eine resultierende effektive Barriere. Dann ist der gesamte Diffusions-Reaktionsprozess auf einen einzelnen Reaktionsprozess zurückgeführt. Die Möglichkeit zur Zusammenfassung der Barrieren zu einer Gesamtbarriere wird in Anhang A.1.8 nachgewiesen. Voraussetzung hierfür ist allerdings, dass der Zwischenzustand  $AB$  bei den betrachteten Prozessen stationär ist, d.h.  $dN_{A+B}/dt = 0$ . Anders gesagt, die Feuchtepufferwirkung der Zwischenzustände muss vernachlässigbar sein; die gesamte Feuchtespeicherung erfolgt im Endzustand.<sup>52</sup>

---

52 Im elektrischen Modell entsprechen zwei Potentialbarrieren und ein Endzustand, welcher die Feuchte aufnimmt, zwei Widerständen und einem Kondensator. Die zwei Widerstände lassen sich zu einem Widerstand addieren. Befindet sich zwischen den Widerständen jedoch ein weiterer Kondensator als Puffer und werden wechselnde Spannungen

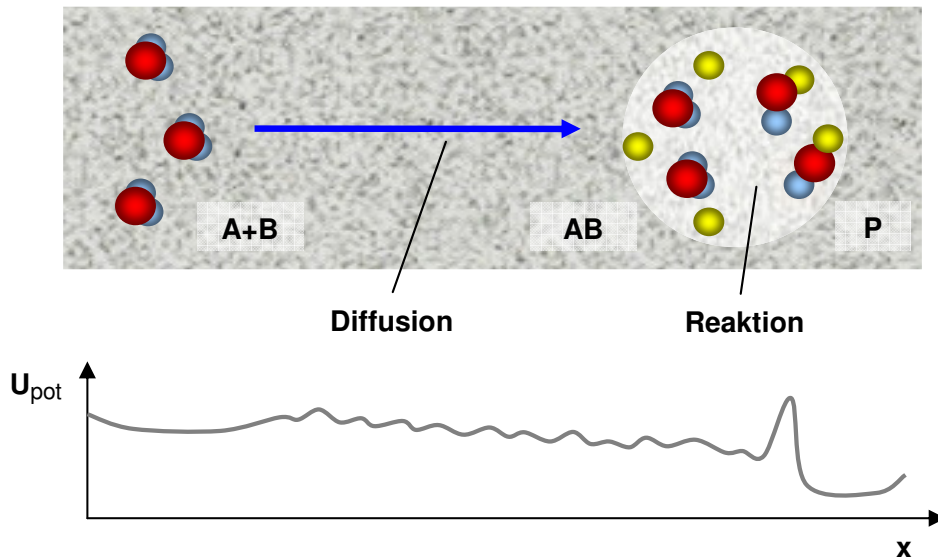


Abbildung 34. Diffusions-Reaktions-Prozess.

Somit lassen sich Reaktionsprozesse, reine Diffusionsprozesse (ohne Reaktion, d.h. ohne abschließende Aktivierungsenergiebarriere) und Diffusions-Reaktionsprozesse einheitlich als Übergang eines Zustandes über eine mehr oder weniger große Barriere behandeln.

Ist der Reaktionspartner  $B$  ebenfalls ein Wassermolekül, wie das bei der „gewöhnlichen“ Kondensation z.B. im Van-der-Waals'schen Modell der Fall ist, dann gilt  $B = A$ . Oftmals kommt es vor, dass eine ganze Gruppe von Wassermolekülen in die Reaktion einbezogen ist. Ein Beispiel ist die Kondensation in einer Tintenflaschenpore oder Kondensation zwischen Tonplättchen. Die Molekülgruppe teilt sich in diesen Beispielen eine gemeinsame Oberflächenenergie. Insbesondere kann die Gruppe von Molekülen bei der Hysteresis nur gemeinsam die Barriere überwinden. Nachfolgend wird noch gezeigt, dass mit nur geringen Modifikationen die Argumentation für Einzelmoleküle auf Molekülgruppen ausgedehnt werden kann.

Nach der beschriebenen Modellvorstellung trägt die Diffusion zur Potentialbarriere des Diffusions-Reaktionsprozesses bei. Andererseits wird die Diffusion natürlich wie bekannt durch die Transporttheorie beschrieben und kommt durch den Gradienten des chemischen Potentials in Verbindung mit einer Feuchteleitfähigkeit zustande (siehe auch den Abschnitt 5.7.2 zur Transporttheorie). In der praktischen Anwendung wird das System in kleine Volumenelemente (REV) unterteilt (siehe Abschnitt 2.2.1). Dann wird der gemittelte Feuchtestrom durch ein Volumenelement durch die Transporttheorie beschrieben. Die zusätzlich auf kleinerer Skala verbleibende Diffusion *innerhalb* des Volumenelementes wird durch den Beitrag zur Barriere beschrieben. Aus physikalischer Sicht handelt es sich bei beiden Diffusionsprozessen um dasselbe Phänomen; allerdings hat der Transportstrom eine makroskopische Richtung ( $x, y, z$ ), die Diffusion innerhalb des Volumenelementes erfolgt z.B. aus den grösseren Poren des Gasnetzwerkes in die kleineren Poren oder bei Absorption in die Festkörpersubstanz. Sie hat keine makroskopische Richtung.

angelegt, welche zu wechselnder Ladung in dem Pufferkondensator führen, dann können die beiden Widerstände nicht zu einem effektiven Widerstand addiert werden.

### 2.5.2. Reaktionsraten von Kondensation und Verdampfung

Auf der Basis der soeben beschriebenen allgemeinen Eigenschaften des Diffusions-Reaktionsprozesses ist es möglich, von den konkreten physikalischen Mechanismen der Feuchtesorption zunächst zu abstrahieren. Diese werden erst in Kapitel 3 genauer untersucht. Hier werden die Reaktionsraten auf allgemeine Eigenschaften des Systems zu bezogen, z.B. die Barrierenhöhe des thermodynamischen Kondensationspotentials oder die Zahl der Wassermoleküle in einer an der Reaktion beteiligten Gruppe.

Im Anhang wird - unter Rückgriff auf die Literatur, hauptsächlich Atkins (2002 & 2006) - die Reaktionsrate bzw. die Zeitabhängigkeit des Sorptionsvorganges allgemein bestimmt. In Anhang A.1.8 wird die Reaktionsrate für ein Wasser-Einzelmolekül aus der molekularen Stoßtheorie bestimmt. In Anhang A.1.9 wird das Einzelmolekül dann allgemeiner als ein thermodynamisches System betrachtet und dieser Ansatz wird schliesslich auf Molekülgruppen erweitert. Eine Übersicht zu der Herleitung wird im nachfolgenden Abschnitt gegeben.

Es ergibt sich eine Reaktionsrate, welche sich im Fall einer zeitabhängig hysteretischen Kondensation beschreiben lässt durch die Formel

$$\frac{1}{V_{REV}} \cdot \frac{dN_{wl}}{dt} = \tau^{-1} \cdot Pot(T) \cdot e^{-\frac{\Phi_{A*} - \Phi_{Ag}}{\sqrt{6 \cdot N_{\#surf}} kT}} \quad (2.260)$$

Für den Fall einer zeitabhängig hysteretischen Verdampfung kann man analog schreiben:

$$\frac{1}{V_{REV}} \cdot \frac{-dN_{wl}}{dt} = \tau^{-1} \cdot Pot(T) \cdot e^{-\frac{\Phi_{A*} - \Phi_{Al}}{\sqrt{6 \cdot N_{\#surf}} kT}} \quad (2.261)$$

$V_{REV}$  ist das Bezugsvolumen, in welchem die Diffusions-Reaktionsprozesse stattfinden.  $N_{wl}$  bezeichnet die molare Zahl der kondensierten Teilchen. Für Einzelmoleküle entspricht diese Formel der Arrhenius-Formel (Atkins, 2006, S.895, Gl. 22-31). Die hier dargestellte Formel ist einerseits eine Verallgemeinerung (es werden auch Teilchengruppen betrachtet), andererseits eine Konkretisierung auf Feuchteverdampfung und -kondensation, wobei das thermodynamische Kondensationspotential zugrundegelegt wird. Die Variablen in der Formel sind wie folgt definiert (siehe auch die Abbildung 35):

$\Phi_{A*} - \Phi_{Ag}$  ist die Höhe des thermodynamischen Kondensationspotentials bei der Kondensation. Diese ist von einer gemeinsam kondensierenden Teilchengruppe zu überwinden. Analog ist  $\Phi_{A*} - \Phi_{Al}$  die Höhe der Barriere bei der Verdampfung.  $A_g$  bezeichnet den gasförmigen Systemzustand,  $A_l$  den kondensierten Zustand.  $A^*$  bezeichnet den angeregten Zustand auf dem Maximum der Potentialbarriere, den sogenannten „aktivierten Komplex“ (Atkins, 2006, S.895). In der Formel wird vereinfachend angenommen, dass (ausser beim Gleichgewicht) die Reaktion immer nur in einer Richtung verläuft, nämlich vom höheren zum tieferen Potentialminimum. Es soll keine „Rückreaktion“ stattfinden.

$N_{\#surf}$  ist die (absolute, nicht-molare) Zahl der Moleküle in der betrachteten Teilchengruppe, welche direkt mit der Umgebung thermische Energie austauschen - bei einer grösseren Gruppe die Anzahl der Moleküle an der Oberfläche. Nach Abschnitt 2.2.3.1 ist  $1/2 \cdot kT$  die thermische Energie pro Molekül, genauer: pro Freiheitsgrad des Systems. Darüberhinaus ist jedoch  $kT$  selbst der Größenordnung nach auch die „Fluktuation“, d.h. die Standardabweichung der Energie eines thermisch an die Umgebung gekoppelten Freiheitsgrades.

$\tau$  ist eine charakteristische Reaktionszeit. Genauer:  $\tau^{-1}$  bezeichnet eine „Versuchsfrequenz“, mit welcher das System versucht, die Barriere zu überwinden. Im Modell ist sie nur schwer zu bestimmen. Entscheidend ist jedoch, dass angenommen wird, dass sie hinreichend gross ist, sodass es nach sehr kurzer Zeit zur Kondensation kommt, wenn der exponentielle Faktor nicht deutlich kleiner als Eins ist. Die Versuchsfrequenz ist von der Temperatur abhängig. Dies wird über den

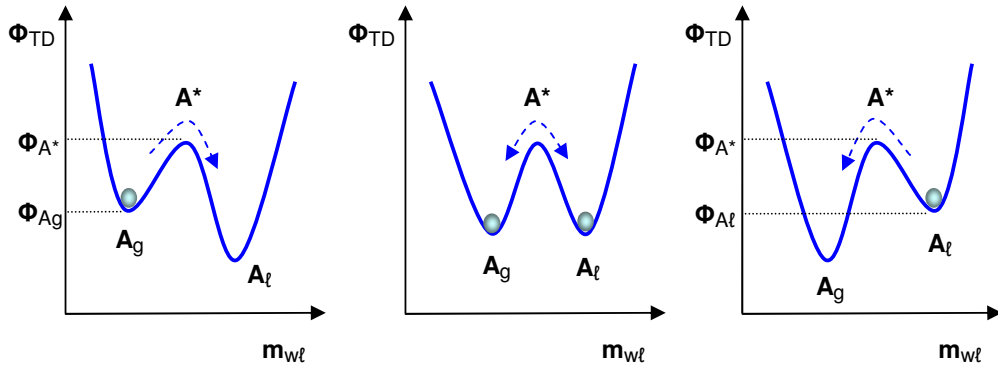


Abbildung 35. Zeitabhängig hysteretische Kondensation (links), Gleichgewichtskondensation und Verdampfung (Mitte), zeitabhängig hysteretische Verdampfung (rechts). Aufgetragen ist das thermodynamische Kondensationspotential (in Joule) über dem Feuchtegehalt (Wassermasse / Trockenmasse des Materials).

zusätzlichen Faktor einen Potenzfunktion  $Pot(T)$  berücksichtigt, allgemein  $Pot(T) = \sum_i a_i \cdot T^{b_i}$ . Die Temperaturabhängigkeit ist also durch zwei Faktoren bestimmt, wovon der prä-exponentielle Faktor sich mit einer Potenz von  $T$  verändert. Der nachfolgende Faktor  $\exp(\dots/kT)$  verändert sich exponentiell mit der Temperatur.

Allgemein ist folgendes Verhalten des Systems aufgrund des exponentiellen Faktors zu erwarten. Ist die thermische Fluktuation sehr viel kleiner als die Potentialbarriere:

$$\sqrt{6 \cdot N_{\#surf} \cdot kT} \ll \Phi_{A*} - \Phi_A \quad (2.262)$$

dann ist die Barriere unüberwindbar.<sup>53</sup> Die Reaktionsrate  $dN_{wl}/dt$  ist dann Null und es ergibt sich eine *Hysteresis metastabiler Zustände*. Ist die Fluktuation kleiner, jedoch nicht sehr viel kleiner als die Potentialbarriere (diese Bedingung ist nur bei bekannter Versuchsfrequenz  $\tau^{-1}$  genauer quantifizierbar):

$$\sqrt{6 \cdot N_{\#surf} \cdot kT} < \Phi_{A*} - \Phi_A \quad (2.263)$$

dann ergibt sich eine *zeitabhängige Hysteresis*: Das System geht mit geringer Reaktionsrate langsam in das tiefere Potentialminimum über. Es lässt sich zeigen (siehe Anhang), dass in den beiden beschriebenen Hysteresis-Fällen die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsrate durch den Exponentialfaktor dominiert wird (nicht durch den Potenzfaktor). Schliesslich kann noch der Fall eintreten, dass die thermische Fluktuation größer oder gleich der Potentialbarriere ist:

$$\sqrt{6 \cdot N_{\#surf} \cdot kT} \geq \Phi_{A*} - \Phi_A \quad (2.264)$$

In diesem Fall wird (bei hinreichend gross angenommenem  $\tau^{-1}$ ) die Reaktion so schnell ablaufen, dass ein quasistatischer *Gleichgewichtsprozess* vorliegt (Gleichgewichtsverdampfung bzw. Kondensation). Entweder es sind dann beide Potentialminima gleich tief, dann liegt ein Verdampfungsgleichgewicht vor (wie in obiger Abbildung dargestellt) oder das System befindet sich

<sup>53</sup> Es wird angenommen, dass der quantenmechanische Tunneleffekt keine Rolle spielt.



im globalen Potentialminimum, also je nachdem vollständig im kondensierten oder verdampften Zustand. In diesem Fall ist die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsrate nicht durch den Exponentialfaktor, sondern durch den Potenzfaktor  $Pot(T)$  gegeben.

Neben der Temperatur hängt die Versuchsfrequenz  $\tau^{-1}$  und damit die Reaktionsrate natürlich hauptsächlich von der Anzahl der für den Diffusions-Reaktionsprozess zur Verfügung stehenden Reaktionspartner ab. Diese werden wie im vorigen Abschnitt allgemein als  $A$  und  $B$  bezeichnet. Bei der *Kondensation* bezeichnet  $N_A$  die Anzahl von Wasserdampfteilchen, welche an einer einzelnen Kondensationsreaktion beteiligt sind.  $N_B$  kann die Anzahl freier Plätze für die Hydratation darstellen, oder von nicht gefüllten Tintenflaschenporen, von Luftblasen bei Lufteinschluss oder (bei nichthysteretischer Kondensation einzelner Wassermoleküle) ebenfalls die Anzahl von Wasserdampfteilchen. Bei der *Verdampfung* bezeichnet  $N_A$  die Anzahl gefüllter Tintenflaschenporen, besetzter Hydratationsplätze oder (nichthysteretisch) einfach die Anzahl der Wassermoleküle  $N_{wl}$ . Reaktionspartner  $B$  gibt es nicht.

Volumenspezifisch wird die Anzahldicke bzw. Konzentration der Reaktionspartner wie folgt definiert:

$$[A] \equiv N_A / V_{REV}; \quad [B] \equiv N_B / V_{REV} \quad (2.265)$$

Die sich ergebende Einheit ist  $\text{mol}/\text{m}^3$ . Die Abhängigkeit der Versuchsfrequenz von der Anzahldicke der Reaktionspartner ist dann per Annahme allgemein gegeben durch

$$\tau^{-1} \propto [A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B} \quad (2.266)$$

d.h. sie ist proportional zu Potenzen der Konzentrationen der Reaktionspartner. Die Potenzfaktoren  $n_A, n_B$  können im Prinzip für jeden Reaktionstyp unterschiedlich sein. Bei chemischen Reaktionen zwischen Molekülen entsprechen sie den „stöchiometrischen Koeffizienten“ (siehe Anhang A.1.8.1.) Für den hier vorliegenden Fall werden sie weiter unten (Abschnitt 2.5.4) bestimmt.

Betrachtet man das System - wie es auch hier geschieht - bei einer festen Temperatur, allerdings über einen größeren Wertebereich von  $[A]$  und  $[B]$ , dann bietet sich eine alternative Darstellung für die Reaktionsraten an. Die zeitabhängige Kondensation wird wie folgt geschrieben:

$$\frac{1}{V_{REV}} \cdot \frac{dN_{wl}}{dt} = k_{diff+react}(T) \cdot [A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B} \quad (2.267)$$

Die zeitabhängige Verdampfung lautet:

$$\frac{1}{V_{REV}} \cdot \frac{-dN_{wl}}{dt} = k_{diff+react}(T) \cdot [A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B} \quad (2.268)$$

Statt der Versuchsfrequenz  $\tau^{-1}$  wird die Reaktionsratenkonstante  $k_{diff+react}$  verwendet. („diff + react“ steht für Diffusions-Reaktionsprozess.) Sie ist unabhängig von den Konzentrationen der Reaktionspartner (daher „Konstante“). Sie enthält jedoch die temperaturabhängigen Faktoren (einschliesslich des Exponentialfaktors) und ist daher stark temperaturabhängig.

Im nächsten Abschnitt soll im Überblick dargestellt werden, aus welchen unterschiedlichen Modellvorstellungen man zu dem oben angegebenen Gesetz für die Reaktionsraten von Kondensation und Verdampfung kommt. Schliesslich wird im übernächsten Abschnitt unter bestimmten Annahmen die Lösung der obigen Differentialgleichung dargestellt und man erhält das aus der Literatur, z.B. Time (1998, S.32) bekannte Exponentialgesetz zur zeitabhängigen Annäherung des Feuchtegehaltes an den Gleichgewichtsfeuchtegehalt.



### 2.5.3. Herleitungsskizze zu den Gesetzen für die Reaktionsraten

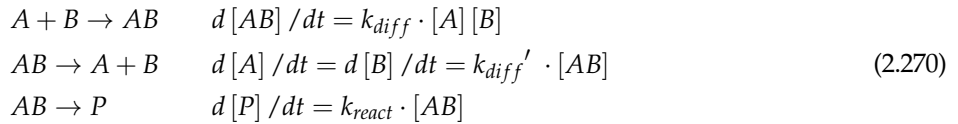
Die Herleitung der oben beschriebenen Gesetze für die Reaktionsraten erfolgt in Anhang A.1.8 und A.1.9 in einer größeren Anzahl von Schritten, welche nachfolgend aufgelistet werden.

- Im ersten Schritt (Anhang A.1.8.1) werden die zuvor beschriebenen Gesetze der Reaktionsraten (entweder mit der Stoßfrequenz  $\tau^{-1}$  oder mit der Reaktionsrate  $k_{diff+react}$ ) hergeleitet. Dies ist ein Review von Atkins (2002, 2006). Mit einer molekularkinetischen Herleitung lassen sich Stoßfrequenz und Reaktionsrate bei chemischen Reaktionen auf die Energieverteilung und die Konzentration  $[A]$  und  $[B]$  der Reaktionspartner, sowie auf den energieabhängigen Wirkungsquerschnitt und die Aktivierungsenergiebarriere der Reaktion zurückführen. Es ergibt sich die zuvor dargestellte Arrhenius-Gleichung und auch die Gleichung für die Reaktionsraten bei konstanter Temperatur; letztere in der allgemeinen Form

$$d[AB]/dt = k_{react}(T) \cdot [A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B} \quad (2.269)$$

$[AB]$  ist dabei die Konzentration des Reaktionsproduktes, definiert als  $N_{AB} / V_{REV}$ . In dem hier betrachteten Fall wurde für  $n_A$  und  $n_B$  sind die stöchiometrischen Koeffizienten.

- Im nächsten Schritt (Anhang A.1.8.2), ebenfalls ein Review von Atkins (2002, 2006), werden Diffusion und Reaktion als einheitlicher Prozess betrachtet, nämlich als zwei aufeinander folgende Reaktionen (vereinfachend sind die stöchiometrischen Koeffizienten gleich Eins):



Es findet erst eine Diffusion statt, d.h. die beiden Reaktionspartner  $A, B$  finden räumlich zusammen zum Zustand  $AB$ . Danach können die Partner entweder wieder auseinander diffundieren („Rückdiffusion“) oder es entsteht bei chemischer Reaktion (mit Aktivierungsenergie) das endgültige Reaktionsprodukt  $P$ . (Vergleiche nochmals die Abbildung, Abschnitt 2.5.1.) Für die Gesamtreaktion (alle drei Prozesse laufen gleichzeitig ab):



ist die sich ergebende Reaktionsratenkonstante:

$$k_{diff+react} = \frac{k_{react} \cdot k_{diff}}{k_{react} + k_{diff}'} \quad (2.272)$$

Um die Barrieren bzw. die Reaktionsraten in dieser Weise zu einer Einzelbarriere zusammenfassen zu können, muss eine wichtige Bedingung erfüllt sein, nämlich dass bei der Gesamtreaktion im Zwischenzustand  $[AB]$  keine zu grosse Feuchtepufferung stattfindet, d.h.



Natürlich ist diese Bedingung nicht immer erfüllt; die Ersetzung der Diffusionszone und der Reaktionsenergiebarriere durch eine einzelne Barriere entspricht der Näherung des Kondensatormodells (Abschnitt 2.2.2.5 Ende). Aufgrund des sehr kleinen Diffusionsweges innerhalb des REV vom Gasnetzwerk zum Kondensationsort ist jedoch zu hoffen, dass in diesem Fall das Modell eine genauere Näherung darstellt, als für einen makroskopischen Probenkörper. Schliesslich wird in Anhang A.1.8.2 die Analogie zwischen Reaktion und Diffusion als Übergang über eine Barriere noch genauer untersucht. Wiederum nach Atkins (2002, 2006)

wird die Reaktionsratenkonstante  $k_{diff}$  für einen Diffusionsvorgang ausgerechnet. Es zeigt sich eine Temperaturabhängigkeit in Form einer Potenzfunktion  $Pot(T)$ . Dies ist nicht verwunderlich; bei der Diffusion werden ja viele sehr kleine Barrieren überwunden (Abschnitt 2.5.1) und bei diesen kleinen Barrieren dominiert die Potenzfunktion in der Temperaturabhängigkeit und es gibt keinen exponentiellen Term. Alternativ kann die sich ergebende Potenzfunktion jedoch auch in einen exponentiellen Term umgerechnet werden. Dieser muss dann allerdings (im Unterschied zur chemischen Reaktion mit mehr oder weniger fester Aktivierungsenergie  $\epsilon_a$ ) eine *temperaturabhängige* Barrierenhöhe  $\epsilon_a(T)$  besitzen. Im Anhang wird für das Fallbeispiel von Atkins die Funktion  $\epsilon_a(T)$  konkret berechnet.

- Nachdem alle Prozesse (Diffusion und Reaktion) auf den Übergang über eine Barriere zurückgeführt sind, wird in Abschnitt A.1.9.1 zuerst ein thermisch angeregtes Einzelmolekül betrachtet, welches eine Barriere der potentiellen Energie überwindet. Das Molekül hat eine Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung und eine sich daraus ergebende Energieverteilung. Nur die Moleküle im hochenergetischen Schwanz der Energieverteilung können die Barriere überwinden. Das Produkt (Versuchsfrequenz \* Anteil der Moleküle im Maxwell-Schwanz) ergibt die Reaktionsrate.
- Als nächstes (Abschnitt A.1.9.2) wird das gleiche Molekül als thermodynamisches System in Kontakt mit einem Reservoir betrachtet, d.h. es wird dessen Entropie berechnet. Dann wird dessen Energie  $U$  bzw. dessen freie Energie  $U - TS$  berechnet. Für das einzelne Molekül werden die Zustandsgrößen  $(U, x)$  angenommen, wobei  $x$  den Ort bezeichnet. Es ergibt sich dann eine Entropie  $S(U, x)$ . Bei konstanter Temperatur *und* bei konstant angenommener Entropie gilt ein Extremalprinzip sowohl für die Energie als auch für die freie Energie. Nun wird argumentiert, dass die Energie thermischen Fluktuationen unterworfen ist und damit die Höhe der Barriere schwankt bzw. dass die Barriere sogar verschwindet. (Dies wird gleich weiter unten noch genauer dargestellt.) Die Fluktuation der Energie  $\delta U$  ist explizit durch die Standardabweichung der zuvor berechneten Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung gegeben und wird grob mit  $kT$  abgeschätzt. Schliesslich wird postuliert, dass die Standardabweichung anderer thermodynamischer Potentiale (z.B. freie Energie und letztlich auch thermodynamisches Kondensationspotential) die gleiche GröÙe hat wie bei der Energie.
- Vom Einzelmolekül wird auf die Molekülgruppe übergegangen (Anhang A.1.9.3). Bei manchen Systemen kann der Phasenübergang von Molekülen nicht einzeln erfolgen, sondern nur in einer Molekülgruppe. Z.B. müssen bei hysteretischer Kapillarkondensation die Moleküle gemeinsam eine Oberflächenenergiebarriere überwinden. Die thermische Fluktuation der gesamten Molekülgruppe muss dann ausreichen, um die Barriere zu überwinden, damit ein kollektiver Phasenübergang stattfinden kann. Die Energiefluktuation einer Gruppe von Wassermolekülen wird abgeschätzt durch

$$\delta U = \sqrt{6 \cdot N_{\#surf} \cdot kT} \quad (2.274)$$

Dabei ist  $N_{\#surf}$  die Zahl der *Oberflächen*moleküle der Gruppe, welche kleiner oder gleich der Gesamtzahl der Moleküle ist. Dies bedeutet, dass nur ein Austausch von Oberflächenmolekülen mit der Umgebung auch eine Änderung der Gesamtenergie bewirkt. Der Faktor 6 entspricht, grob abgeschätzt der Zahl der Freiheitsgrade  $f$  pro Molekül (Wasser flüssig: 18, Wasser gasförmig: 6. In grober Näherung wird die kleinere Zahl genommen, da die Oberflächenmoleküle ja auch innerhalb der Gruppe Energie austauschen und nicht nur mit der Umgebung.)

Die Fluktuation wächst mit der *Wurzel* der Anzahl der Moleküle. Dies kann man sich z.B. durch das Gauss'sche Fehlerfortpflanzungsgesetz klar machen:

$$\delta U = \sqrt{6 \cdot N_{\#surf} \cdot kT} \quad (2.275)$$

Die Fluktuation der Energie  $\delta U$  wird mit der Fluktuation  $\delta \Phi_{TD}$  des thermodynamischen Potentials identifiziert. In Anhang A.1.9.3 wird eine exakte Herleitung gegeben. Ergebnis: Un-

abhängig von der Form der Energieverteilung des Einzelmoleküls (z.B. Maxwell-Verteilung) ergibt sich für die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Gesamtenergie - und damit per Annahme auch des Kondensationspotentials - eine Gauss'sche Glockenkurve:

$$f_{\Phi_{TD}}(\Phi_{TD}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\delta\Phi_{TD}} \cdot e^{-\frac{1}{2} \cdot \left( \frac{\Phi_{TD} - \bar{\Phi}_{TD}}{\delta\Phi_{TD}} \right)^2} \quad (2.276)$$

Der Erwartungswert des Kondensationspotentials ist  $\bar{\Phi}_{TD}$ ; die gesuchte Fluktuation  $\delta\Phi_{TD}$  ist die Standardabweichung der Gauss'schen Glockenkurve. Diese beträgt wie eingangs behauptet:

$$\delta\Phi_{TD} = \sqrt{n \cdot \overline{\Delta U_{w,i}}^2} = \sqrt{6 \cdot N_{\#surf} \cdot (kT)^2} = \sqrt{6 \cdot N_{\#surf}} \cdot kT \quad (2.277)$$

- Um das zuvor gefundene Ergebnis für die thermische Fluktuation noch einmal auf einem vollständig unabhängigen Weg zu bestätigen, wird dieselbe Rechnung nochmals durchgeführt; diesmal auf Basis der theoretischen Grundlagen der Monte-Carlo-Simulation (Anhang A.1.9.4). In der Monte-Carlo-Simulation werden ebenfalls Reaktionsraten durch Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen Systemzuständen in Verbindung mit Versuchsfrequenzen berechnet. Es ergibt sich ein mit den zuvor gemachten Betrachtungen konsistentes Resultat.

Die Abbildung 36 zeigt schliesslich als Ergebnis die Modellvorstellung. Dargestellt ist (willkürlich) eine kondensierende Teilchengruppe mit einem angenommenen Effekt der Gruppenkondensation (die Teilchen sollen also nicht einzeln kondensieren können.) Die Höhe des thermodynamischen Potentials links und rechts der Barriere schwankt aufgrund von thermischer Fluktuation Gaussnormalverteilt mit einer Standardabweichung  $\delta\Phi_{TD}$ . Ist die Fluktuation in bestimmten Momenten ausreichend gross, dann kann die Reaktionsbarriere überwunden werden.

Schliesslich soll noch darauf hingewiesen werden, dass die Gruppenkondensationseffekte zu einer deutlichen Hysteresis führen. Es ist nämlich die Energiebarriere  $\epsilon_{a,diff+react}$  (z.B. eine Oberflächenenergiebarriere bei Kapillarkondensation) proportional zur Anzahl  $N_{\#surf}$  der Oberflächenteilchen.

Die Fluktuation  $\delta\Phi_{TD}$  ist hingegen proportional zur Wurzel  $\sqrt{N_{\#surf}}$ . Die Höhe der Barriere steigt mit der Teilchenzahl also schneller als die Stärke der Fluktuation. Für die Reaktionsrate ergibt sich:

$$\begin{aligned} k_{diff+react} &\propto e^{-\frac{\epsilon_A}{\sqrt{6 \cdot N_{\#surf}} kT}} = e^{-const \cdot \frac{N_{\#surf}}{\sqrt{N_{\#surf}}}} \\ &= e^{-const \cdot \sqrt{N_{\#surf}}} \end{aligned} \quad (2.278)$$

Für grosses  $N_{\#surf}$  geht der Exponentialfaktor und damit die Reaktionsrate sehr schnell gegen Null; es ergibt sich eine Hysteresis metastabiler Zustände.

#### 2.5.4. Die exponentielle Annäherung ans Gleichgewicht

Das bisherige Ergebnis der Betrachtungen in diesem Abschnitt lässt sich wie folgt zusammenfassen: Einzelne Teilchen oder Teilchengruppen müssen beim Kondensationsprozess eine Barriere des zugehörigen thermodynamischen Potentials überwinden gemäss der Diffusions-Reaktionstheorie. Es soll nun gezeigt werden, dass und unter welchen Voraussetzungen sich das System bei konstanten Randbedingungen (insbesondere bei konstanter Temperatur) im Fall der zeitabhängigen Hysteresis exponentiell dem Gleichgewicht annähert.

Für den temperaturkonstanten Fall gilt das Gesetz der Reaktionsraten, d.h. wie oben abgeleitet,

$$A + B \rightarrow d[P] / dt = k_{diff+react} \cdot [A]^{n_A} [B]^{n_B} \quad (2.279)$$

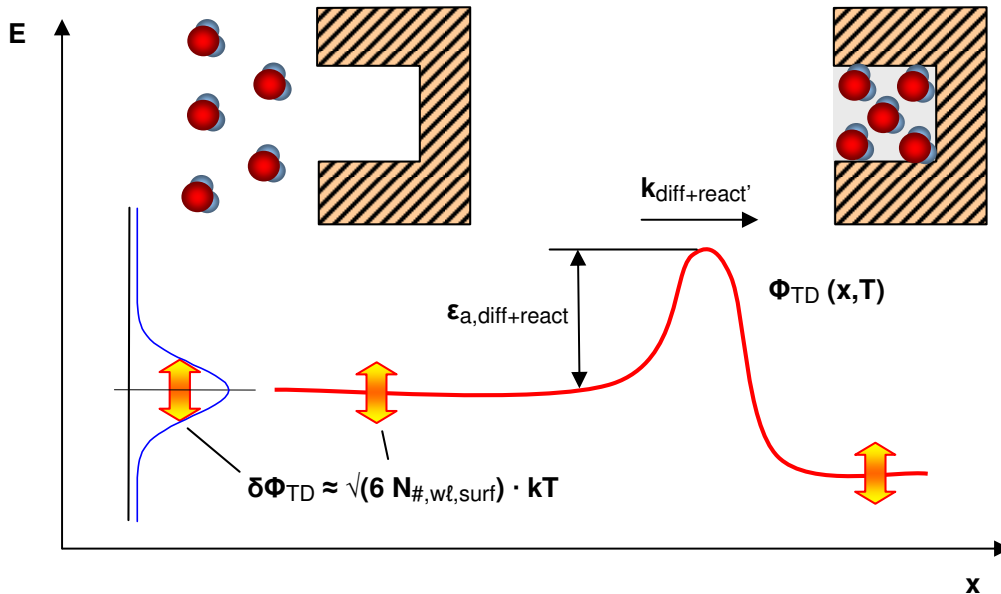


Abbildung 36. Überwindung der Barriere eines allgemeinen thermodynamischen Extremalpotentials bei einem Mehrteilchen-Kondensationsprozess. Die Energie des Mehrteilchensystems ist Gauss-normalverteilt

Die stöchiometrischen Koeffizienten bzw. Exponenten  $n_A, n_B$  wurden in die Formel wieder einbezogen. Es soll nun die Kondensation betrachtet werden. In diesem Fall entspricht  $[P]$  offensichtlich bis auf einen konstanten Faktor der Kondensatkonzentration  $N_{wl}/V_{REV}$ .<sup>54</sup> Analog ist der Ausgangs-Reaktionspartner  $[A]$  offensichtlich die Wasserdampfkonzentration  $N_{wg}/V_{REV}$ . Bei dem hier interessierenden Fall mit konstanten Randbedingungen (Luftfeuchte und Temperatur) ist  $[A]$  konstant.

Nun bleibt zu klären, was im Fall unterschiedlicher Sorptionsmechanismen der Reaktionspartner  $B$  bzw. dessen Konzentration  $[B]$  sein soll.

Das hängt nun vom betrachteten Sorptionsprozess ab. Im Vorgriff auf Kapitel 3 identifiziert man:

- Nichthysteretische Kondensation: Meist kondensieren einzelne Moleküle, sonst ist die Barriere zu hoch (Abschnitt 2.5.3). Der Reaktionspartner  $[B]$  ist die spezifische Wechselwirkungsfläche  $A_{\ell g}/V_{REV}$ .
- Hysteretische Kapillarkondensation (z.B. in beidseits offenen Poren oder Tintenflaschenporen mit Lufteinschluss):  $[B]$  ist die Anzahldichte (Zahl pro Volumen) der nicht wassergefüllten hysteretischen Poren. Gruppenkondensation mit gemeinsamer Oberflächenenergiebarriere
- Absorption: Einzelne Moleküle;  $[B]$  ist die Anzahldichte der freien Absorptionsplätze
- Chemisorption: Reaktion einzelner Moleküle;  $[B]$  ist die Zahl der freien Reaktionsplätze pro Volumen
- Kondensation in nicht-inerter Materialstruktur (z.B. Spalten zwischen Tonplättchen):  $[B]$  ist die Zahl der unabhängigen wasserfreien Spalte pro Volumen. Gruppenkondensation mit gemeinsamer Oberflächenenergiebarriere

<sup>54</sup> Der Faktor ist die Anzahl der Moleküle in der kondensierenden Gruppe. Dieser ist natürlich für jedes Sorptionssystem anders, bleibt jedoch bei der betrachteten Reaktion konstant.

- Lufteinschluss:  $[B]$  ist die Anzahldicke oder das Volumen der noch nicht aufgelösten Luftblasen.

Es sollen nun für alle Reaktionstypen folgende Bedingungen für die Einzelsysteme (einzelne Moleküle, einzelne Tintenflaschenporen usw.) angenommen werden:

1. Die Einzelsysteme (Kondensierende Molekülgruppen + Reaktionspartner) sind unabhängig voneinander an das Gasnetzwerk gekoppelt („unabhängige Domänen“).
2. Beim Auftreten zeitabhängiger Hysteresis sind die dafür verantwortlichen Systeme identisch. D.h. zu ihnen gehört die gleiche Zahl von Teilchen pro Gruppe. Außerdem sind sie alle durch das gleiche Kondensationspotential bzw. die gleiche Höhe der Energiebarriere gekennzeichnet.

Zur zweite Annahme soll hinzugefügt werden: Natürlich haben nicht alle Sorptionszentren im Material das gleiche Feuchtespeicherverhalten. Hat man jedoch einen bestimmten Zustand des Systems und tritt eine zeitabhängige Feuchtespeicherung auf, dann soll angenommen werden, dass alle Einzelsysteme, die sich während der langsamen Aufsättigung füllen, identisch sind. Bei unterschiedlichen Systemzuständen (insbesondere unterschiedlichen Luftfeuchten und Feuchtegehalten) sind natürlich andere Einzelsysteme in die zeitabhängige Feuchtespeicherung involviert. Demzufolge ist die Reaktionsratenkonstante  $k_{diff+react}$  von der Luftfeuchte bzw. vom Feuchtegehalt abhängig. Genau analog lässt sich für die Verdampfung argumentieren.

Wenn diese Annahmen nicht mehr gelten, dann laufen mehrere zeitabhängige Reaktionen mit jeweils eigener Reaktionsrate (parallel oder seriell). Das wird in dieser Arbeit jedoch nicht weiter betrachtet.

Mit diesen Annahmen macht man sich klar: *Sind die Reaktionspartner B unabhängig voneinander an die Umgebungsrandbedingungen angeschlossen, sowie bezüglich des Kondensationsverhaltens identisch, dann ist die Reaktionsrate proportional zur Anzahl der unabhängigen Systeme.* Der Exponent muss daher gleich Eins sein:

$$n_B = 1 \quad (2.280)$$

Für die Kondensationsrate ergibt sich:

$$\frac{1}{V_{REV}} \cdot dN_{wl} / dt = k_{diff+react,cond} \cdot [B]_{cond} \quad (2.281)$$

Alle bei gegebener Randbedingung konstanten Größen einschliesslich der Dampfteildichte  $[A]$  werden der Reaktionsratenkonstante  $k_{diff+react}$  zugeschlagen.

Bei der Verdampfung ist das Reaktionsprodukt  $[P]$  der Wasserdampf  $N_{wg}$ . Es ergibt sich dann wie bereits oben dargestellt die *negative* Änderung der Kondensatmenge  $-dN_{wl} / dt$  als Verdampfungsrage.  $[A]$  ist nun die Zahl der wassergefüllten Reaktionsplätze / gefüllten Poren usw. Einen Reaktionspartner  $[B]$  gibt es nicht. Ansonsten ist die Argumentation genau wie bei der Kondensation. Die Reaktionsrate ist proportional zur Anzahl der gefüllten Reaktionsplätze, somit

$$n_A = 1 \quad (2.282)$$

und für die Verdampfung gilt entsprechend:

$$\frac{1}{V_{REV}} \cdot (-dN_{wl}) / dt = k_{diff+react,evap} \cdot [A]_{evap} \quad (2.283)$$

Als nächstes müssen die Zahl der Reaktionssysteme für Verdampfung und Kondensation, also  $[A]_{evap}$  und  $[B]_{cond}$  abgeschätzt werden durch die thermodynamischen Zustandsgrößen, also die Wassergehalte. Hierzu wird die zeitabhängige Abweichung der Sättigung des Porensystems

vom Gleichgewichtszustand bzw. von einem metastabilen Zustand angegeben. Für eine gegebene Randbedingung  $(\varphi, T)$ :

$$\frac{N_{wl,eq}(\varphi, T) - N_{wl}(t)}{V_{REV}} \propto \begin{cases} -[A]_{evap}; & N_{wl} > N_{wl,eq} \\ [B]_{cond}; & N_{wl} < N_{wl,eq} \end{cases} \quad (2.284)$$

Der gegebene Ausdruck beschreibt den Zusammenhang zwischen Untersättigung und Zahl der Reaktionszentren. Die Untersättigung ist die Differenz von aktuellem Wassergehalt  $N_{wl}(t)$  und Gleichgewichts-Wassergehalt  $N_{wl,eq}$ . Genau wie die Konzentrationen  $[A]$  und  $[B]$  wird sie durch das Referenzvolumen  $V_{REV}$  geteilt.

Liegt eine Untersättigung vor, dann ist der aktuelle Wassergehalt  $N_{wl}(t)$  kleiner als der Gleichgewichts-Wassergehalt  $N_{wl,eq}$ . Es findet dann eine zeitabhängige Kondensation statt. Die Untersättigung ist proportional zur Zahl der Reaktionszentren  $[B]_{cond}$ . Liegt eine Übersättigung vor, dann ist der aktuelle Wassergehalt  $N_{wl}(t)$  größer als der Gleichgewichts-Wassergehalt  $N_{wl,eq}$ . Es findet dann eine zeitabhängige Verdampfung statt. Der Ausdruck für die Untersättigung wird dann negativ und ist proportional zur Zahl der Reaktionszentren  $[A]_{evap}$ .

Einsetzen in die Gleichung für die Reaktionsrate ergibt einen *identischen Ausdruck für Kondensation und für Verdampfung*. Man erhält volumenspezifisch:

$$\frac{1}{V_{REV}} \cdot \frac{dN_{wl}}{dt} = k_{diff+react} \cdot \frac{N_{wl,eq}(\varphi, T) - N_{wl}(t)}{V_{REV}} \quad (2.285)$$

oder absolut:

$$\boxed{\frac{dN_{wl}}{dt} = k_{diff+react} \cdot (N_{wl,eq}(\varphi, T) - N_{wl}(t))} \quad (2.286)$$

Die Reaktionsratenkonstante ist abhängig von den Randbedingungen Luftfeuchte und Temperatur und davon, ob Kondensation oder Verdampfung vorliegt. Sie bleibt jedoch während der Reaktion, d.h. für veränderliches  $N_{wl}(t)$  konstant:

$$k_{diff+react} = k_{diff+react}(\varphi, T, cond/evap, \cancel{N_{wl}(T)}) \quad (2.287)$$

Die Differentialgleichung kann für konstante Randbedingungen einfach gelöst werden:

$$\begin{aligned} \frac{dN_{wl}}{dt} &= k_{diff+react} \cdot (N_{wl,eq} - N_{wl}(t)) \\ \left| \frac{dN_{wl,eq}}{dt} &= 0 \right. \\ \Leftrightarrow \frac{d(N_{wl}(t) - N_{wl,eq})}{dt} &= -k_{diff+react} \cdot (N_{wl}(t) - N_{wl,eq}) \\ \Leftrightarrow d(\ln(N_{wl}(t) - N_{wl,eq})) &= -k_{diff+react} \cdot dt \\ \Leftrightarrow \ln\left(\frac{N_{wl}(t) - N_{wl,eq}}{N_{wl}(t_0) - N_{wl,eq}}\right) &= -k_{diff+react}(t - t_0) \end{aligned} \quad (2.288)$$

und schliesslich:

$$\boxed{N_{wl}(t) - N_{wl,eq} = (N_{wl}(t_0) - N_{wl,eq}) \cdot \exp(-k_{diff+react}(t - t_0))} \quad (2.289)$$

Die anfängliche Differenz des Wassergehaltes gegenüber dem Gleichgewichtswassergehalt  $N_{wl}(t_0) - N_{wl,eq}$  zerfällt exponentiell; die Zerfallszeit ist durch den Kehrwert der Reaktionsratenkonstante  $k_{diff+react}^{-1}$  gegeben.

Das erhaltene Ergebnis soll mit willkürlichen Parametern kurz veranschaulicht werden. Es werden die folgenden Funktionsparameter angenommen:

$$\begin{aligned} N_{eq,evap} &= 0.3 \text{ mol} & N_{0,evap} &= 0.5 \text{ mol} \\ N_{eq,cond} &= 0.2 \text{ mol} & N_{0,cond} &= 0 \text{ mol} \\ k_{diff+react,evap} &= (100 \text{ h})^{-1} & k_{diff+react,cond} &= (1000 \text{ h})^{-1} \end{aligned} \quad (2.290)$$

Die Verdampfung wird vom vollständig wassergesättigten Zustand aus durchgeführt, die Kondensation vom vollständig trockenen Zustand. Wenn in den Beispiel-Probenkörper  $0.5 \text{ mol} = 9 \text{ cm}^3$  Wasser hineinpassen, dann ist er (abhängig von der Porosität) vielleicht  $20 \text{ cm}^3$  groß. Es wird angenommen, dass keine Hysterisis des Feuchtetransportes auftritt und dass die beobachtete zeitabhängige Feuchtespeicherung somit die lokale zeitabhängige Hysterisis darstellt. (Ansonsten muss man eben einen kleineren Probekörper wählen und mit kleineren Zahlen rechnen.) Der bei der Verdampfung erreichte Gleichgewichtsfeuchtegehalt wird mit  $0.3 \text{ mol}$  angenommen und ist etwas grösser als derjenige, welcher bei der Befeuchtung ausgehend vom trockenen Zustand erreicht wird, hier mit  $0.2 \text{ mol}$  angenommen. Die Differenz von  $0.1 \text{ mol}$  entspricht einer Hysterisis metastabiler Zustände. Die Zerfallszeit wird mit  $100$  bzw.  $1000$  Stunden für Verdampfung und Kondensation ebenfalls unterschiedlich angenommen.

Der zeitliche Verlauf der Wassermenge bei Verdampfung bzw. Kondensation ist in Figur 37 schematisch dargestellt.

Dieses exponentielle Gesetz für das Erreichen des Gleichgewichtes ist aus der Literatur natürlich bereits bekannt, z.B. Skaar (1997). Time (1998, S.32) behauptet, dass es zuerst von Morton und Hearle (1962) aufgestellt wurde.

Hier wurde seine Anwendbarkeit für alle möglichen Mechanismen der Feuchtesorption theoretisch bewiesen durch den Übergang über eine Barriere in Verbindung mit einer Fluktuation des thermodynamischen Kondensationspotentials.

Die aus der Beweisführung sich ergebenden Annahmen, welche für die Gültigkeit des Gesetzes der exponentiellen Annäherung erforderlich sind, seien abschliessend noch einmal zusammengefasst:

- Die zeitabhängig hysteretische Kondensation erfolgt für eine gegebene Randbedingung  $(T, p_g, p_{wg})$  in Einzelsystemen: Wassermoleküle oder kollektiv kondensierende Molekülgruppen mit gemeinsamer Barrierenenergie.
- Die Einzelsysteme sind unabhängig voneinander parallel an die Randbedingung  $(T, p_g, p_{wg})$  angeschlossen („unabhängige Domänen“ innerhalb des REV).
- Bei den Einzelsystemen darf nicht in erheblichem Masse Feuchte in Zwischenzuständen in einer ausgedehnten Diffusionszone oder in Zwischenzuständen der Reaktion zeitabhängig gepuffert werden. Anders gesagt, es darf keine serielle Hintereinanderschaltung von Einzelsystemen geben. Zonen mit räumlichen Gradienten des chemischen Potentials oder mehreren Barrieren werden durch eine einzelne Barriere mit einem dahinterliegenden Feuchtepuffer ersetzt.
- Die Einzelsysteme, welche bei einer gegebenen Randbedingung  $(\varphi, T)$  zur hysteretischen Kondensation beitragen, müssen ein mehr oder weniger identisches Sorptionsverhalten haben. Ist das nicht der Fall, müssen sie in mehrere Gruppen aufgeteilt werden und es ergibt sich anstelle der hier abgeleiteten Exponentialfunktion eine mehrmodale Exponentialfunktion.

Im experimentellen Teil (Abschnitt 4.2.2) wird tatsächlich ein exponentielles Annäherungsgesetz gefunden. Im Parametrisierungsteil (Abschnitt 5.6) wird dargestellt, wie dadurch ein zeitabhängiges Sorptionskurvensystem bzw. ein System von Feuchtetransportgleichungen zustande kommt.



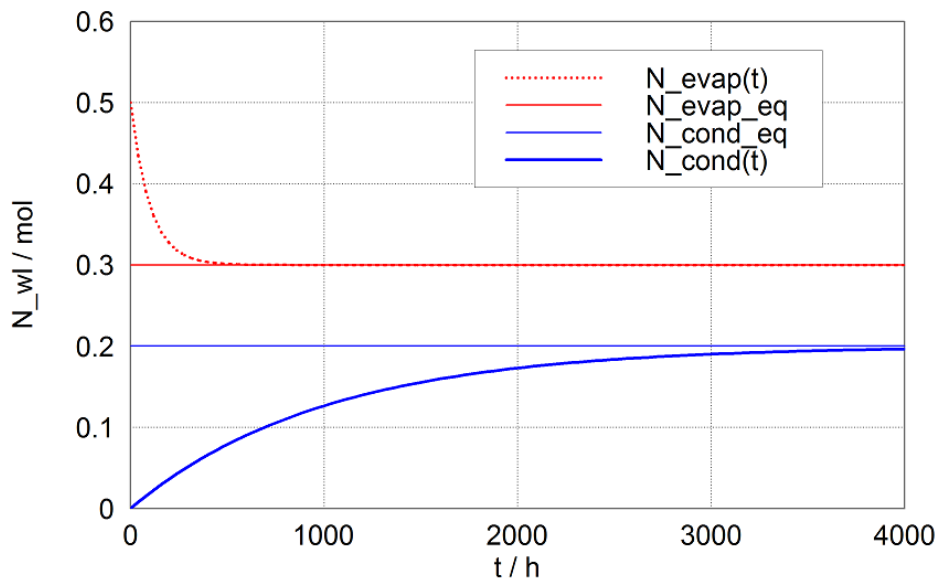


Abbildung 37. Exponentielles Abklingen der im Probekörper enthaltenen Wassermenge  $N(t)$  auf eine Gleichgewichts-Wassermenge  $N(eq)$ . Es werden für ein Beispielsystem (siehe Text) die Fälle von einer Übersättigung (zeitabhängige Verdampfung, „evap“) und von einer Untersättigung (zeitabhängige Kondensation) bei zwei verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten dargestellt.

### 3. Sorptionsmodelle der Literatur in einheitlicher thermodynamischer Beschreibung

#### 3.1. Grundlegende Arten der Feuchtesorption

In diesem Abschnitt werden die grundlegenden Arten der Feuchtesorption allgemein dargestellt. Sie sollen hier wie folgt grob eingeteilt werden:

- Freie Kondensation. Keine nennenswerte Beeinflussung durch einen Festkörper. Allerdings kann es Oberflächeneffekte am Rand von kondensierten Wassertropfen geben.
- Kondensation mit Oberflächeneffekten. Hierzu zählen Kapillarkondensation und Oberflächensorption. Das kondensierte Wasser befindet sich in einer Bulk-Flüssigkeit oder in einem Oberflächenfilm, und am Rand treten Oberflächeneffekte auf.<sup>55</sup> Diese sind aufgrund der großen inneren Oberfläche des porösen Festkörpers ausgeprägter, als bei der freien Kondensation.
- Mikroporenkondensation. Wassermoleküle werden einzeln oder in kleinen Gruppen in Mikrostrukturen des Festkörpers gespeichert.
- Chemisorption. Einzelne Moleküle nehmen an einer chemischen Reaktion mit erheblicher Aktivierungsenergiebarriere teil.

Diese grundlegenden Mechanismen können dann weiter detailliert bzw. konkretisiert werden. Dies geschieht in den Abschnitten 3.2 ff. In allen Fällen ist sowohl hysteretische als auch nichthysteretische Sorption möglich - mit Ausnahme der Chemisorption, welche aufgrund der Aktivierungsenergiebarriere immer hysteretisch ist.

Alle im Kapitel 3 dargestellten Feuchtesorptionsmechanismen oder Modelle sind bereits in der Literatur beschrieben. Allerdings wird in dieser Arbeit besonders auf die Energetik eingegangen, und in den detaillierteren Abschnitten 3.2 ff werden für die einheitliche thermodynamische Beschreibung Porenwechselwirkungsenergie und Kondensationspotential berechnet. Teilweise werden auch die sich ergebenden Sorptionskurven angegeben. Weitergehende Ausführungen zum Aussehen von Sorptionskurven folgen erst später in Kapitel 5.

##### 3.1.1. Porengrößenklassen

Die einfachste Eigenschaft, welche den Feuchtesorptionsmechanismus bestimmt, ist die Porengröße des Materials. Der allgemein akzeptierte Standard nach Sing et al. (1985), siehe auch Rouquerol et al. (1999), gibt die folgenden Porengrößenklassen an (beachte: Porendurchmesser, nicht Porenradien):

Mikroporen	< 2 nm	(3.1)
Mesoporen	2 nm – 50 nm	
Makroporen	> 50 nm	

Eine Erweiterung dieser Einteilung findet sich noch in dem Review von Roehl-Kuhn et al. (2004, Folie 30) sowie dem Artikel von Meyer et al. (1994, Tabelle 1). Für die grösseren Poren wird in

<sup>55</sup> Beträgt die Dicke des Oberflächenfilm nur noch 2 molekulare Monolagen oder weniger, dann gibt es keinen „Rand“ einer Flüssigkeit mehr und es liegt nur noch ein Oberflächeneffekt vor; bei wesentlich weniger als einer Monolage liegen dann Einzelmoleküleffekte vor und man hat eigentlich eher Mikroporenkondensation oder eine lockere chemische Bindung. Man sieht, dass die Definitionen ineinander übergehen.

Setzer (1990) eine erweiterte Einteilung angegeben. Es wird definiert:

Ultramikroporen	< 0.7 nm	(3.2)
Mikrokapillaren	< 2 $\mu\text{m}$	
Kapillaren	2 $\mu\text{m}$ – 50 $\mu\text{m}$	
Makrokapillaren	50 $\mu\text{m}$ – 2 mm	
Grobporen	> 2 mm	

Die Ultramikroporen entsprechen grössenordnungsmässig dem Durchmesser der sorbierten Moleküle, so dass es zur Einzelmolekülsorption kommt. In den Mikroporen kommt es zu Effekten, welche für Molekülgruppen des Adsorbates (Stickstoff, Wasser) charakteristisch sind. In den Mesoporen > 2 nm und den grösseren Poren kommt es zu einer Überlagerung von Oberflächeneffekten (Oberflächensorption, grosse Oberflächenenergien mit starken Kapillarkräften) in Verbindung mit Volumeneffekten; zwischen den Oberflächen befindet sich eine beachtliche Menge ungestörter Flüssigkeit (Bulk-Flüssigkeit). Dies ist der Gültigkeitsbereich des Modells der Kondensation mit Oberflächeneffekten. Bei den kleineren Mesoporen dominiert die Oberflächensorption, bei allen grösseren Poren die Kapillarkondensation. Bei den Makroporen > 50 nm ist der überhygroskopische Feuchtebereich erreicht. Es findet immer noch Kapillarkondensation statt, zusätzlich spielen jedoch grössere Luftporen und Netzwerkeffekte eine Rolle. Bei den Grobporen > 2 mm ist die Oberflächenenergie nicht mehr bedeutsam und es dominiert die Gravitationsenergie  $M \cdot g \cdot h$ . In diesen Poren kann das Wasser frei herabsickern. Anschaulich macht man sich klar, dass die Dicke des gekrümmten Randes des Wasserspiegels in einem Wasserglas auch gerade 2 mm beträgt. In Setzer (1990) wird die Unterteilung zwischen Makroporen < 2  $\mu\text{m}$  und Kapillarporen > 2  $\mu\text{m}$  genauer beschrieben. Die Kapillarporen sind für den kapillaren Feuchtetransport verantwortlich. In den Mikrokapillaren gibt es hohe kapillare Saugkräfte, dafür jedoch einen sehr hohen Fließwiderstand wegen dem kleinen Porendurchmesser. In den Makrokapillaren gibt es grössere Porenquerschnitte mit einem sehr viel kleineren Fließwiderstand. Man stelle sich vor, eine Probe werde z.B. durch Regen mit flüssigem Wasser benetzt, allgemein „dynamisch“ befeuchtet. Dann sättigen sich diese Poren trotz kleinerer kapillarer Saugkräfte sehr viel schneller auf. In den groben Poren > 2 mm werden dann jedoch wie erwähnt die Oberflächenenergien zu klein und es dominieren die Gravitationskräfte über die kapillaren Saugkräfte.

Aufgrund thermodynamischer Stabilität sättigen sich die kleinen Poren zuerst und nachfolgend die grösseren. Nach dem Modell der Kondensation mit Oberflächeneffekten füllen sich zwischen 20% relativer Feuchte (RH) und 95% RH gerade die Mesoporen (Abbildung 42). Für kleinere Feuchten kommt es zur Mikroporenkondensation, für überhygroskopische Feuchten > 95% füllen sich die Makroporen bzw. die Kapillaren.

Für die Bestimmung des gefüllten Porenvolumens  $V_\ell$  aus der Porengrößenverteilung muss man die Kondensatdichte  $\rho_{w\ell}$  kennen. Im allgemeinsten Fall ist sie eine Funktion von allen Zustandsgrößen der Kondensatphase (Abschnitt 2.2.2.2):

$$\rho_{w\ell} \equiv M_{w\ell} / V_\ell = \rho_{w\ell}(T, p_\ell, m_{w\ell}) \quad (3.3)$$

Sowohl für die Kapillarkondensation in nicht zu kleinen Poren als auch für Oberflächensorption ist die einfache Näherung

$$\rho_{w\ell} = \rho_{free,w\ell} = 1000 \text{ kg/m}^3 \quad (3.4)$$

erstaunlich gut anwendbar, siehe die detaillierte Diskussion in Anhang A.1.10.1. Nachfolgend wird pauschal mit einer konstanten Dichte  $\rho_{free,w\ell}$  gerechnet.

#### 3.1.2. Kondensation mit Oberflächeneffekten

Wie am Anfang von Abschnitt 3.1 dargestellt, umfasst die Kondensation mit Oberflächeneffekten die Kapillarkondensation und die Oberflächensorption, sowie die Verbindung aus beiden. Diese

beiden Effekte sind nach der Klassifikation von Sing et al. (1985) im Bereich der Mesoporen anwendbar, entsprechend den relativen Feuchten  $20\% < \varphi < 95\%$  (siehe Abbildung 42).

### 3.1.2.1. Das Kapillarkondensationsmodell

Im einfachen Kapillarkondensationsmodell bewirkt das poröse Medium eine zusätzliche Energie an den Phasengrenzflächen. Die Porenwechselwirkungsenergie ist dann eine Oberflächenenergie

$$\Delta U_{pores} = \Delta U_{surf} \quad (3.5)$$

(„surf“ = surface = Oberflächen.) Die Oberflächenspannung kann als flächenspezifische Oberflächenenergie definiert werden:

$$\sigma = \Delta U_{surf} / A \quad (3.6)$$

$A$  ist die innere Gesamt-Oberfläche innerhalb des REV. Wird auch eine Oberflächenentropie  $\Delta S_{surf}$  berücksichtigt, dann ist die Messgrösse aufgrund des Kontaktwinkels  $\gamma$  die freie Oberflächenenergie (siehe unten, Abbildung 38):

$$\Delta F_{surf} = \Delta F_{pores} = \Delta U_{pores} - T \cdot \Delta S_{pores} \quad (3.7)$$

und die Oberflächenspannung wird besser definiert als:

$$\sigma \equiv \Delta F_{surf} / A \quad (3.8)$$

Nachfolgend wird vereinfacht mit  $\Delta U_{surf}$  gerechnet. Die Betrachtungen gelten jedoch genauso für die freie Oberflächenenergie  $\Delta F_{surf}$ .

Beim reinen Kapillarkondensationsmodell gibt es drei „Bulk“-Phasen: Die Festphase, eine Kondensatphase in kleineren Poren, eine Gasphase in grösseren Poren. Dünne Oberflächenfilme mit wenigen Moleküllagen werden vernachlässigt.<sup>56</sup> Demzufolge gibt es dann drei Grenzflächen:  $A_{\ell g}$  (flüssig-gas),  $A_{\ell s}$  (flüssig-fest) und  $A_{gs}$  (gas-fest). Die innere Oberfläche  $A_s$  des porösen Materials ist gegeben durch

$$A_s = A_{sg} + A_{\ell s} \quad (3.9)$$

Die (freie) Porenwechselwirkungsenergie des Gesamtsystems ist gegeben durch die Oberflächenenergie

$$\Delta U_{pores} = A_{\ell g} \cdot \sigma_{\ell g0} + A_{\ell s} \cdot \sigma_{\ell s0} + A_{sg} \cdot \sigma_{sg0} \quad (3.10)$$

Bei den Oberflächenspannungen wurde ein Index „0“ hinzugefügt, welcher gleich erklärt wird. Wie in Kapitel 2 ausführlich dargestellt wurde, soll die Porenwechselwirkungsenergie der Kondensatphase zugeschlagen werden. Betrachtet man jedoch in dem obigen Ausdruck den vollständig trockenen Zustand, dann ergibt sich

$$\begin{aligned} N_{w\ell} &= 0 \\ \Rightarrow A_{\ell g} &= 0; \quad A_{\ell s} = 0 \\ \Rightarrow A_s &\equiv A_{\ell s+sg} = A_{sg} \\ \Rightarrow \Delta U_{pores,dry} &= \sigma_{sg0} \cdot A_s \end{aligned} \quad (3.11)$$

<sup>56</sup> Den Ausführungen in Anhang A.1.10.1 entnimmt man, dass Wasser sich erst ab der dritten Moleküllage wie eine freie „Bulk“-Flüssigkeit verhält.

Die Oberflächenenergie des vollständig trockenen Festkörpers ist konstant und soll oBdA der Festphase zugeschlagen werden, ohne dass dies einen Einfluss auf die Berechnung des dynamischen Verhaltens hat. Dadurch verteilt sich die gesamte Oberflächenenergie wie folgt. Oberflächenenergie der Festphase  $u$ :

$$\Delta U_{pores,s} \equiv \Delta U_{pores,dry} = \sigma_{sg0} \cdot A_s \quad (3.12)$$

Oberflächenenergie der Kondensatphase:

$$\begin{aligned} \Delta U_{pores,\ell} &\equiv \Delta U_{pores} - \Delta U_{pores,dry} \\ &= A_{\ell g} \cdot \sigma_{\ell g0} + A_{\ell s} \cdot \sigma_{\ell s0} + A_{sg} \cdot \sigma_{sg0} - A_{\ell s} \cdot \sigma_{sg0} - A_{sg} \cdot \sigma_{sg0} \\ &= A_{\ell g} \cdot \sigma_{\ell g0} + A_{\ell s} \cdot (\sigma_{\ell s0} - \sigma_{sg0}) \\ &\equiv A_{\ell g} \cdot \sigma_{\ell g} + A_{\ell s} \cdot \sigma_{\ell s} \end{aligned} \quad (3.13)$$

unter Einführung von reduzierten Oberflächenspannungen:

$$\begin{aligned} \sigma_{\ell g} &\equiv \sigma_{\ell g0} \\ \sigma_{\ell s} &\equiv \sigma_{\ell s0} - \sigma_{sg0} \end{aligned} \quad (3.14)$$

Die Oberflächenspannung  $\sigma_{\ell s0}$  der Flüssig-Fest-Grenzfläche wird also vermindert um die Oberflächenspannung der Gasförmig-Fest-Grenzfläche  $\sigma_{sg0}$ . Auf diese Weise ergibt sich eine Definition für die reduzierte Oberflächenspannung  $\sigma_{\ell s}$  der Kondensatphase. Im trockenen Zustand ist bei dieser Definition sinnvollerweise die Porenwechselwirkungsenergie  $\Delta U_{pores,\ell}$  der Kondensatphase Null.

Eine gegebene Kondensatmenge im porösen Medium ordnet sich nach dem Kapillarkondensationsmodell wie bekannt so an, dass die kleineren Poren sich aufgrund ihres höheren kapillaren Saugvermögens zuerst füllen. Die Systemdynamik ergibt sich aus dem thermodynamischen Extremalprinzipien: Die Teilchenmenge  $N_{w\ell}$  und das Volumen  $V_\ell$  bleiben invariant, daher versucht das System die Energie  $U$  bzw. bei konstanter Temperatur die freie Energie  $F$  zu minimieren. Wie man sich leicht klarmacht, bedeutet das, dass auch  $\Delta U_{pores,\ell}$  bzw.  $\Delta F_{pores,\ell}$  minimiert werden. Daraus ergibt sich der Zusammenhang zwischen Randwinkel und Oberflächenspannung, siehe Abbildung 38. Der obere Teil zeigt einen Schnitt durch eine teilweise mit Flüssigkeit gefüllte Kapillare. Um eine Kapillarspannung aufzubauen, ist die Grenzfläche zwischen Flüssig- und Gasphase gekrümmt. Die gekrümmte Grenzfläche berührt die Porenwand am Punkt  $P$  unter dem Randwinkel  $\gamma$ . Der untere Teil zeigt das Kräftegleichgewicht, welches zur Berechnung des Randwinkels  $\gamma$  führt. Die Oberflächen  $A_{\ell g}$ ,  $A_{\ell s}$ ,  $A_{gs}$  versuchen, sich mit einer Kraft zusammenzuziehen, welche proportional zu ihren Oberflächenspannungen ist, um die Porenwechselwirkungsenergie zu minimieren. Aus den zuvor durchgeführten Betrachtungen ergibt sich nun, dass es zwei mögliche Interpretationen gibt: Entweder wird die gesamte Wechselwirkung  $\Delta U_{pores}$  minimal oder nur diejenige der Kondensatphase  $\Delta U_{pores,\ell}$ . Dies muss äquivalent sein, weil die Porenwechselwirkungsenergie der Festphase  $\Delta U_{pores,s}$  konstant ist.

Unten links ist das Minimumprinzip für  $\Delta U_{pores}$  dargestellt: Alle drei Oberflächen versuchen, sich mit einer Kraft proportional zu den jeweiligen Oberflächenspannungen  $\sigma_{\ell g,0}$ ,  $\sigma_{\ell s,0}$ ,  $\sigma_{sg,0}$  zusammenzuziehen. Dies ist mit den Pfeilen dargestellt, welche (bei positiv angenommenen Grenzflächenenergien) sämtlich vom Punkt  $P$  wegzeigen. Die vertikale Kraft wird durch den starren Festkörper kompensiert. In horizontaler Richtung lautet das Kräftegleichgewicht:

$$\sigma_{gs0} = \sigma_{\ell s0} + \sigma_{\ell g0} \cdot \cos(\gamma) \quad (3.15)$$

Unten rechts ist das Minimumprinzip für die Energie  $\Delta U_{pores,\ell}$  der Kondensatphase alleine dargestellt: Die Energie der Kondensatphase hängt nur von den Oberflächen  $A_{\ell s}$  und  $A_{\ell g}$  ab. Es gibt

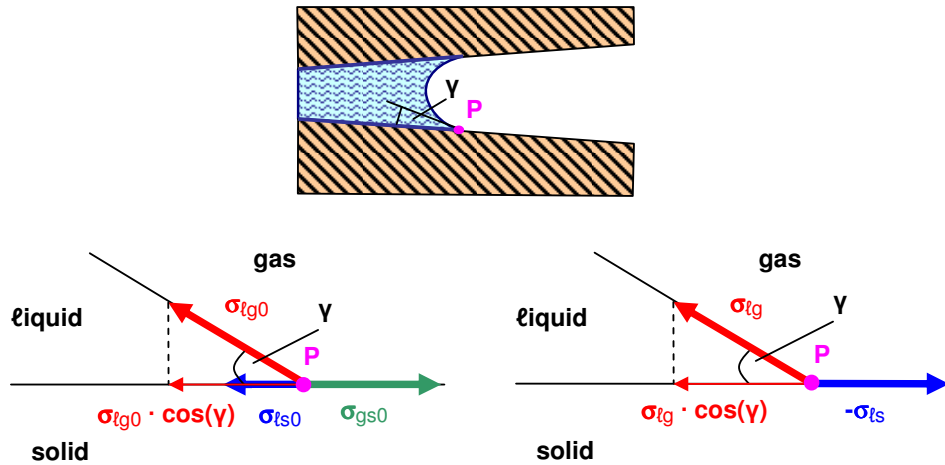


Abbildung 38. Zusammenhang zwischen Randwinkel und Oberflächenspannung nach zwei unterschiedlichen Herleitungsverfahren

daher nur noch zwei Kräfte  $\sigma_{\ell s}$  und  $\sigma_{\ell g}$ . Da im hydrophilen Fall die Oberflächenspannung negativ ist, wurde  $\sigma_{\ell s}$  negativ geschrieben und das Vorzeichen des entsprechenden Pfeiles umgekehrt. Diesmal lautet das Kräftegleichgewicht in horizontaler Richtung:

$$-\sigma_{\ell s} = \sigma_{\ell g} \cdot \cos(\gamma) \quad (3.16)$$

Man überzeugt sich leicht, dass die beiden Kräftegleichgewichtsbedingungen äquivalent sind. Setzt man das Kräftegleichgewicht in die Gleichung für die Porenwechselwirkungsenergie ein, so erhält man:

$$\Delta U_{\text{pores},\ell} = A_{\ell g} \cdot \sigma_{\ell g} + A_{\ell s} \cdot (-\sigma_{\ell g} \cdot \cos(\gamma)) \quad (3.17)$$

Die beiden Flächen  $A_{\ell s}$  und  $A_{\ell g}$  können nach Everett (1979, Gl.7) zu einer effektiven Fläche  $A_{\text{eff}}$  zusammengefasst werden:

$$\begin{aligned} \Delta U_{\text{pores},\ell} &= \sigma_{\ell g} \cdot A_{\text{eff}} \\ |A_{\text{eff}} &\equiv A_{\ell g} - A_{\ell s} \cdot \cos(\gamma) \end{aligned} \quad (3.18)$$

wobei  $\gamma$  der Randwinkel des Kapillarmeniskus ist. Für hydrophile Materialien wird in der Bauphysik oft von einem halbkugelförmigen Kapillarmeniskus in zylinderförmigen Poren ausgegangen, mit  $\gamma = 0$ . Für diesen Fall ergibt sich aus dem Kräftegleichgewicht:

$$\begin{aligned} \gamma &= 0 \\ \Rightarrow \sigma_{\ell s} &= -\sigma_{\ell g} \end{aligned} \quad (3.19)$$

Für das einfachste Kapillarkondensationsmodell soll noch eine weitere Vereinfachung gemacht: Die freie Oberfläche  $A_{\ell g}$  der Kondensatphase wird vernachlässigt. Dies macht man sich wie folgt plausibel: Im vollständig trockenen Medium ist keine Kondensatphase ( $\ell$ ) vorhanden und die Oberfläche  $A_{\ell g}$  ist Null. Liegt der vollständig gesättigte Zustand vor, dann ist keine Gasphase

(g) da und die Oberfläche  $A_{\ell g}$  ist ebenfalls Null. Lediglich im teilweise gesättigte Zustand gibt es Kapillarmeniken und somit Grenzflächen  $A_{\ell g}$ . Sind die einzelnen Poren jedoch hinreichend lang, dann soll stets gelten:

$$A_{\ell s} \gg A_{\ell g} \quad (3.20)$$

Mit dieser Vereinfachung kommt man schliesslich zu der folgenden Formel für die Grenzflächenenergie der Kondensatphase im hydrophilen Material beim einfachen Kapillarkondensationsmodell:

$$\Delta U_{pores,\ell} \approx -\sigma_{\ell g} \cdot A_{\ell s} \quad (3.21)$$

Dieser Ansatz wird unten für die Berechnung des thermodynamischen Potentials im Kapillarkondensationsmodell verwendet.

Wie bekannt, ist der allgemeine hydrophile Fall durch einen Randwinkel  $\gamma < 90^\circ$  gekennzeichnet; das Wasser versucht, sich an die Oberfläche anzuschmiegen, die Adhäsion ist grösser als die Kohäsion. Beim hydrophoben Fall ist  $\gamma > 90^\circ$ , das Wasser perlt von der Oberfläche ab und zieht sich in sich selbst zusammen; die Kohäsion ist grösser als die Adhäsion. Ein weiterer Grenzfall liegt vor bei dem Kontaktwinkel  $\gamma = 0$ . Man definiert einen Spreitungsdruck gemäss

$$\begin{aligned} \Pi &\equiv \sigma_{sg0} - (\sigma_{\ell g0} + \sigma_{\ell s0}) \\ &= -(\sigma_{\ell g} + \sigma_{\ell s}) \end{aligned} \quad (3.22)$$

Für  $\gamma = 0$  ist der Spreitungsdruck  $\Pi = 0$ . Bei einem stark hydrophilen Material mit  $|\sigma_{\ell s}| > \sigma_{\ell g}$ , ist der Spreitungsdruck positiv. Dann nimmt die Porenwechselwirkungsenergie  $\Delta U_{pores,\ell}$  ab, wenn die Grenzflächen  $A_{\ell s}$  und  $A_{\ell g}$  sich gleichzeitig vergrössern. Es breitet sich dann auf der gesamten Materialoberfläche  $A_s$  ein dünner Wasserfilm aus (ähnlich wie ein Ölfilm auf einer Wasseroberfläche. Man kann daher auch vom benetzend-hydrophilen Fall sprechen.

Die Fallunterscheidungen beim Feuchtesorptionsverhalten, welche sich aus den beschriebenen Grenzfällen (hydrophob - hydrophil, hydrophil - benetzend hydrophil) ergeben, werden in Anhang A.1.10.2 im Detail hergeleitet und illustriert.

Es soll abschliessend der besonders relevante benetzend-hydrophile Fall genauer betrachtet werden. Hierzu wird folgende Modellannahme gemacht: Zuerst wird sich ein dünner Wasserfilm auf der gesamten Festkörperoberfläche verteilen. Auf dieser neuen Oberfläche (Festkörper plus Wasserfilm) findet dann Kapillarkondensation statt. Diese Situation ist in Abbildung 39 dargestellt. Man kann sich überzeugen, dass der Randwinkel  $\gamma$  tatsächlich Null ist. Ausgangspunkt ist die oben hergeleitete Kontaktwinkelgleichung in der Form:

$$-\sigma_{\ell s0} + \sigma_{sg0} = \sigma_{\ell g0} \cdot \cos(\gamma) \quad (3.23)$$

Bei einem hinreichend dicken benetzenden Wasserfilm<sup>57</sup> ist die Festkörperoberfläche jetzt mit einer Wasseroberfläche identisch. Man schreibt also weiter

$$-\sigma_{\ell \ell 0} + \sigma_{\ell g0} = \sigma_{\ell g0} \cdot \cos(\gamma) \quad (3.24)$$

<sup>57</sup> Wenn der Wasserfilm so dick ist, dass seine Oberflächenenergie sich aus den zwei Oberflächenenergien  $A_{\ell g0}$  und  $A_{\ell s0}$  entsprechend den beiden Oberflächen  $A_{\ell g}$  und  $A_{\ell s}$  zusammensetzt, kann das im Text beschriebene Modell angewendet werden. Wird der Film bei niedriger relativer Luftfeuchte dünner als zwei Monolagen, dann muss die gesamte Oberflächenenergie sich kontinuierlich dem Wert  $\sigma_{sg0}$  der trockenen Materialoberfläche annähern. Für den Kontaktwinkel ist dann das Modell mit einer trockenen Materialoberfläche zu verwenden.



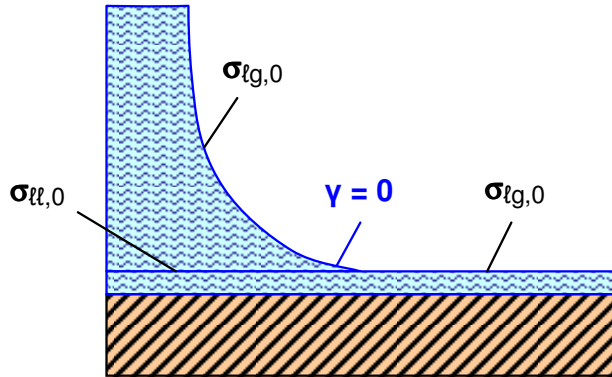


Abbildung 39. Kapillarkondensation in einem Material mit hydrophil-benetzender Oberfläche

Die Grenzflächenenergie  $\sigma_{\ell\ell,0}$  zwischen zwei Wasserschichten muss jedoch verschwinden, weil dort überhaupt keine Grenzfläche mehr vorhanden ist. Somit

$$\begin{aligned}\sigma_{\ell\ell,0} &= 0 \\ \Rightarrow \sigma_{\ell g,0} &= \sigma_{\ell g,0} \cdot \cos(\gamma) \\ \Leftrightarrow \gamma &= 0\end{aligned}\tag{3.25}$$

Dies kann als Erklärung dafür dienen, dass das bekannte Kapillarkondensationsmodell mit halbkreisförmigem Kapillarmeniskus für alle benetzend-hydrophilen Materialien (z.B. die meisten porösen Baustoffe, vgl. Abschnitt 3.5) so gut funktioniert: Man ersetzt die eigentliche Materialoberfläche eines benetzend-hydrophilen Materials durch eine Materialoberfläche mit einer Wasserschicht darauf. Dieses „neue“ Material entspricht dann einem hydrophilen Material mit Randwinkel  $\gamma = 0$ .

Kann die Oberflächenschichtdicke bezüglich ihrer Feuchtespeicherung nicht vernachlässigt werden, muss ein Modell angewendet werden, welches sowohl die Kapillarkondensation als auch die Oberflächensorption berücksichtigt, also ein allgemeines Modell zur „Kondensation mit Oberflächeneffekten“.

### 3.1.2.2. Oberflächensorptionsmodelle

In diesem Abschnitt soll eine kleine Auswahl von Oberflächensorptionsmodellen betrachtet werden. Oberflächensorptionsmodelle sind bedeutsam bei einer niedrigen relativen Luftfeuchte, wo es noch nicht zur Kapillarkondensation gekommen ist, bei einer grossen spezifischen inneren Oberfläche  $a = A/M_m$ , aber auch bei Poren, bei denen es auf Grund ihrer Grösse oder aufgrund ihrer Geometrie (z.B. beidseits offene Poren, Kugelporen) nicht leicht zur Kapillarkondensation kommt.

Die Oberflächensorptionsmodelle führen zu einer Vorhersage der molaren Zahl der sorbierten Moleküle in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte, also zu einer Vorhersage der Sorptionsisotherme  $N_{wt}(\varphi)$ . Bei Oberflächensorption kann die sorbierte Feuchtemenge nicht nur volumenspezifisch (pro Volumen des REV), sondern auch oberflächenspezifisch, bezogen auf die Materialoberfläche  $A_s$ , angegeben werden. Schliesslich kann die Zahl der sorbierten Moleküle auch in die Zahl der Wasserschichten bzw. Monolagen umgerechnet werden. Bei konstanter Wasserdichte  $\rho_{wt}$  kann auch die Dicke  $t$  der Sorptionsschicht, also die Funktion  $t(\varphi)$  angegeben werden.

Eine ausführliche Übersicht zu den Oberflächensorptionsmodellen findet sich z.B. in der Dissertation von Adolphs (1994). Hier soll nur eine kleine Auswahl dargestellt werden, wobei die

Wechselwirkungsenergie  $\Delta U_{pores}$  von besonderem Interesse ist. Schliesslich wird mit den Daten von Hagymassy et al. (1969) eine Schichtdickenfunktion  $t(\varphi)$  für Wassersorption bei einem hydrophilen Material mit den unterschiedlichen Modellen bestimmt.

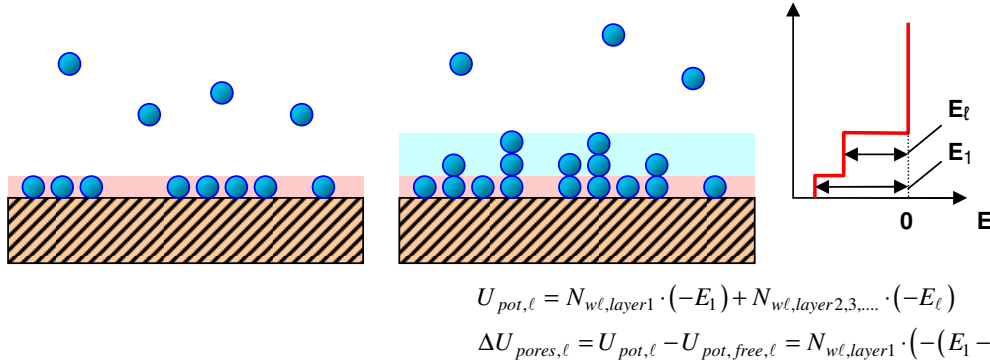


Abbildung 40. Monoschicht-Adsorption (Langmuir-Modell) und Mehrschichtadsorption (BET-Modell) nach: Univ. Münster, Praktikum physikalische Chemie. Rechts außen die molare Bindungsenergie der adsorbierten Wassermoleküle in Abhängigkeit von der adsorbierten Schicht

#### Langmuir- und BET-Modell

Die bekannten klassischen Modelle der Oberflächenadsorption sind das Langmuir- und das BET-Modell (Langmuir, 1916), (Brunauer et al., 1938). Beide gehen von einem Verdampfungsgleichgewicht aus, wobei von den (unabhängigen) freien Plätzen der Materialoberfläche Teilchen gegenüber dem Gasraum verdunsten bzw. kondensieren. Die Kondensationsenergie wird im BET-Modell durch die BET-Konstante C parametrisiert. Das Langmuir-Modell ist ein Einschichtenmodell, welches nur den Übergang zwischen dem vollständig desorbiertem Material und der Ausbildung einer Monolage beschreibt. Daher kommt es in diesem Modell bei höheren Feuchten nach Ausbildung einer Monolage zur Sättigung. Das BET-Modell ist ein Mehrschichtenmodell. Der Unterschied zwischen den beiden Modellen ist in Abbildung 40 dargestellt. Auf die erste Schicht, deren Kondensationsenergie durch die Oberflächenadhäsion bzw. Oberflächenbindungsenergie  $\sigma_{\ell s}$  festgelegt ist, folgen im BET-Modell weitere Schichten, deren Kondensationsenergie von der Kohäsionsenergie des Sorbates (Stickstoff, Wasser. .) gegeben ist. Es herrscht jeweils ein Übergangsgleichgewicht zwischen Schicht 0 (freie Oberfläche) und Schicht 1 (erste Monolage), sowie zwischen Schicht 1 und Schicht 2 usw. Dieses Übergangsgleichgewicht kann nach Rouquerol et al. (1999, S.99) wie folgt geschrieben werden:

$$\begin{aligned} a_1 \cdot p_{wg} \cdot \theta_{A,0} &= b_1 \cdot \theta_{A,1} \cdot e^{-\frac{E_1}{RT}} \\ a_2 \cdot p_{wg} \cdot \theta_{A,1} &= b_2 \cdot \theta_{A,2} \cdot e^{-\frac{E_2}{RT}} \\ a_3 \cdot p_{wg} \cdot \theta_{A,2} &= b_3 \cdot \theta_{A,3} \cdot e^{-\frac{E_3}{RT}} \\ &\dots \end{aligned} \quad (3.26)$$

Dabei sind  $a_i$  und  $b_i$  die Reaktionsratenkonstanten von Adsorption und Desorption und  $\theta_i$  sind die Bedeckungsgrade der Oberfläche, definiert durch

$$\theta_i = \frac{A_{i \text{ layers } H_2O}}{A_{total}} \quad (3.27)$$

Die Adsorptionsrate  $i \rightarrow i + 1$  ist proportional zum herrschenden Dampfdruck  $p_{wg}$  und zum Bedeckungsgrad  $\theta_i$  der Schicht  $i$ . Die Desorptionsrate  $i + 1 \rightarrow i$  ist proportional zum Bedeckungsgrad  $\theta_{i+1}$ . Ferner tauchen Exponentialfaktoren  $\exp(-E_i/RT)$  auf (vgl. Abschnitt 2.5.2) mit den molaren Energien  $E_1$ , entsprechend der Wechselwirkung zwischen Wasser und Porenwand. Die Energien  $E_2, E_3, E \dots$  entsprechen den molaren Bindungsenergien der nachfolgenden Wasserschichten untereinander, welche im BET-Modell alle als gleich angenommen werden, d.h.

$$E_2 = E_3 = \dots \equiv E_\ell \quad (3.28)$$

Nimmt man desweiteren noch an, dass die Reaktionsratenkonstanten noch gleich sind, d.h. insbesondere:

$$b_2/a_2 = b_3/a_3 = \dots = b_\ell/a_\ell \quad (3.29)$$

so erhält man, siehe Rouquerol et al. (1999, S.100) die bekannte BET - Sorptionsisotherme:

$$n_{BET}(\varphi) = \frac{C\varphi}{(1-\varphi)(1-\varphi+C\varphi)} \quad (3.30)$$

Diese Formel ist äquivalent zu der Formel nach Hagymassy (1968) und Marczewski (2007):

$$n_{BET} = \frac{1}{(1-\varphi)} \cdot \frac{C\varphi \cdot (1-\varphi)^{-1}}{1 + C\varphi \cdot (1-\varphi)^{-1}} \quad (3.31)$$

Die Zahl der Monolagen  $n_{BET}$  lässt sich auf vielerlei Weise identifizieren:

$$n_{BET} = \frac{N_{wl}}{N_{wl,mono}} = \frac{M_{wl}}{M_{wl,mono}} = \frac{t}{t_{mono}} \quad (3.32)$$

also als das Verhältnis Teilchenzahl  $N_{wl}$ , Teilchenmasse  $M_{wl}$  oder Schichtdicke  $t$  des Sorptionsfilmes zu den entsprechenden Grössen bei einer Monolage.

Die Bindungsenergiekonstante  $C$  steht zu den mikrophysikalischen Grössen in folgender Beziehung (Rouquerol et al., 1999, Gl. 4.20, 4.25, 4.33):

$$C = \frac{a_1}{b_1} \cdot \frac{b_\ell}{a_\ell} \cdot e^{\left(\frac{E_1-E_\ell}{RT}\right)} \approx e^{\left(\frac{E_1-E_\ell}{RT}\right)} \quad (3.33)$$

Im hier dargestellten Modell wird mit der Porenwechselwirkungsenergie  $\Delta U_{pores}$  gerechnet. Offensichtlich ist im Fall des BET-Modells die absolute Porenwechselwirkungsenergie  $U_{pores}$  gegeben durch

$$U_{pores}(N_{wl,layer\ 1}) = N_{wl,layer\ 1} \cdot (-E_1) \quad (3.34)$$

wobei  $N_{wl,layer\ 1}$  die Zahl der im 1. Monolayer befindlichen Kondensatmoleküle ist. Das Minus wurde eingefügt, weil die Bindungsenergie negativ ist; die Energie  $E_1$  wurde oben jedoch als positive Energiebarriere definiert. Die Änderung  $\Delta U_{pores}$  der Wechselwirkungsenergie gegenüber der Kohäsionsenergie der freien Flüssigkeit ist jedoch ganz offensichtlich gegeben durch

$$\begin{aligned} \Delta U_{pores,layer\ 1} &= N_{wl,layer\ 1} \cdot (- (E_1 - E_\ell)) \\ &= N_{wl,layer\ 1} \cdot (-E_1 + E_\ell) \end{aligned} \quad (3.35)$$

Für die nachfolgenden Layer ist die Porenwechselwirkungsenergie offensichtlich Null:

$$\begin{aligned} \Delta U_{\text{pores,layer } 2,3,\dots} &= N_{w\ell,\text{layer } 2,3,\dots} \cdot (-E_\ell + E_\ell) \\ &= 0 \end{aligned} \quad (3.36)$$

Ein Nachteil des BET-Modells ist wie bekannt, dass es laterale Wechselwirkungen des Sorbates nicht berücksichtigt, d.h. der Zustand jedes Platzes auf der Oberfläche  $A_{\ell m}$ , an welchem Sorption von Sorbatmolekülen stattfinden kann, ist unabhängig von dem Zustand der benachbarten Plätze. Bei bei grösserem relativem Dampfdruck (grösserer Feuchte  $\varphi$ ) überschätzt die BET-Theorie zu-meist die adsorbierte Menge  $V_{ads}$  (bzw. die Schichtdicke  $t$ ). Dies wird weiter unten noch genauer diskutiert.

#### Dent- und Hailwood-Horrobin-Modell

Eine sehr bedeutende Verallgemeinerung des BET-Modells ist das Dent-Modell bzw. Hailwood-Horrobin-Modell, beschrieben z.B. in Time (1998). Dieses Modell weist den Wassermolekülen der Schichten 2, 3, 4, ... eine von Null verschiedene Porenwechselwirkungsenergie zu. Im Unterschied zum BET-Modell ergibt sich dann

$$\begin{aligned} \Delta U_{\text{pores,layer } 2,3,\dots} &= N_{w\ell,\text{layer } 2,3,\dots} \cdot (-E_{2,3,\dots} + E_\ell) \\ &\neq 0 \end{aligned} \quad (3.37)$$

mit

$$E_2 = E_3 = \dots \equiv E_{2,3,\dots} \quad (3.38)$$

Dadurch ergibt sich ein zusätzlicher Modellparameter. Eine Berechnung analog zum BET-Modell (Time, 1998, S.17f, S.23f) liefert eine funktionale Abhängigkeit, welche als Hailwood-Horrobin-Funktion bekannt ist:

$$N_{w\ell} = N_{w\ell,\text{mono}} \cdot \frac{\varphi}{A + B \cdot \varphi - C \cdot \varphi^2} \quad (3.39)$$

mit drei Parametern  $A, B, C$ .<sup>58</sup> Der Parameter  $C$  ist nicht mit der BET-Konstante identisch. Die zusätzliche Bindungsenergie lässt sich unterschiedlich interpretieren:

- Als Korrekturparameter, welcher die Abweichung der BET-Funktion im Bereich höherer Feuchte aufgrund der vernachlässigten lateralen Wechselwirkung des Sorbates korrigiert.
- als Lösungskondensation (veränderte Energie der Wassermoleküle in einer Salzlösung oder in einer Polymer-Wasser-Lösung bei Holz).
- als Bindungsenergie der beginnenden Kapillarkondensation.

Aufgrund der vielseitigen Interpretationsmöglichkeiten stellt Modell eine sehr gute physikalisch basierte Annäherung an beliebige gemessene Sorptionsisothermen dar, nicht nur bei Oberflächen-sorption.

#### Modell von Adolphs (1994, 1996)

Ein weiteres Modell zur Oberflächenadsorption wird von Adolphs (1994, 1996) vorgestellt. Dieses geht aus von einem exponentiell abfallenden Verlauf des chemischen Potentials mit der Schicht-dicke:

$$\begin{aligned} \mu_{w\ell} &= \mu_{wg} = \mu_{wg}(T, p_{wg,\text{sat}}) + \Delta\mu_{w\ell} \\ \Delta\mu_{w\ell} &= \Delta\mu_0 \cdot e^{-N_{w\ell}/N_{\text{mono}}} \end{aligned} \quad (3.40)$$

<sup>58</sup> Bei dem Vorfaktor muss man etwas aufpassen: Die Sorptionskurve für beliebige Sorptionsmechanismen (Kapillarkondensation...) nach dem Hailwood-Horrobin-Modell wird in Kapitel 5 und Anhang A.3.1.1 mit  $m_{w\ell}(\varphi) = \varphi / (A + B \cdot \varphi - C \cdot \varphi^2)$  angegeben. Diese Definition ist dann nicht mehr auf eine Monlage bezogen; dadurch ergeben sich andere Parameter  $A, B, C$ .

mit den Parametern  $\Delta\mu_0$ ,  $N_{mono}$ . Die Absenkung  $\Delta\mu_{wl}(N_{wl})$  des chemischen Potentials gegenüber dem chemischen Potential bei Verdampfungs-gleichgewicht ist durch die Porenwechselwirkung verursacht (vgl. die eigene Rechnung in Abschnitt 3.4.3; allerdings muss  $\mu_{wl}$  genauer als  $\mu_{free,wl}$  angesehen werden, also als Potential der freien Flüssigkeit bei gleicher Randbedingung.) Der Parameter  $\Delta\mu_0$  ist die Absenkung des chemischen Potentials, falls noch kein Wasser gebunden ist. Der Parameter ist  $< 0$ . Schliesslich gibt  $N_{mono}$  die Kondensatmenge bei einer Monolage an. Die daraus ermittelte innere Oberfläche  $A_s$  des porösen Mediums ist in empirischer Übereinstimmung mit der nach dem BET-Verfahren bestimmten Oberfläche (Adolphs, 1996, Fig. 7). Physikalisch bedeutet dies also, dass nach einer Monolage die Porenwechselwirkung, ausgedrückt durch die Änderung des chemischen Potentials, um den Faktor  $1/e$  abgeklungen ist.<sup>59</sup>

Die Absenkung  $\Delta\mu_{wl}$  des chemischen Potentials der Kondensatphase muss identisch sein mit der Absenkung  $\Delta\mu_{wg}$  des chemischen Potentials der Gasphase. Diese berechnet sich für ein ideales Gas ( $wg$ ) - die inerte Luft wird vernachlässigt - bei fester Teilchenzahl  $p_{wg}$  und fester Temperatur  $T$  aus der Gibbs-Duhem-Relation (Adolphs, 1994):

$$\begin{aligned}
 -dT S + dp_{wg} V_g - d\mu_{wg} N_{wg} &= 0 & (\text{Gibbs - Duhem}) \\
 |dT &= 0 \\
 d\mu_{wg} N_{wg} &= dp_{wg} V_g \\
 \left| \begin{aligned} V_g &= N_{wg} RT / p_{wg} \\ dN_{wg} &= 0 \end{aligned} \right. & (\text{Ideal gas}) \\
 d\mu_{wg} &= RT \cdot dp_{wg} / p_{wg} = RT \cdot d(\ln p_{wg})
 \end{aligned} \tag{3.41}$$

Für die gesuchte Potentialdifferenz ergibt sich dann

$$\begin{aligned}
 \Delta\mu_{wg} &= \mu_{wg} - \mu_{wg,sat} \\
 &= RT \cdot (\ln(p_{wg}) - \ln(p_{wg,sat})) \\
 &= RT \cdot \ln(p_{wg} / p_{wg,sat}) \\
 &= RT \cdot \ln(\varphi)
 \end{aligned} \tag{3.42}$$

und die Sorptionsisotherme ergibt sich aus

$$\begin{aligned}
 \Delta\mu_{wg} &= \Delta\mu_{wl} \\
 \Leftrightarrow RT \cdot \ln(\varphi) &= \Delta\mu_0 \cdot e^{-N_{wl} / N_{mono}}
 \end{aligned} \tag{3.43}$$

zu

$$\boxed{N_{wl} = -N_{mono} \ln \left( \frac{RT \cdot \ln(\varphi)}{\Delta\mu_0} \right)} \tag{3.44}$$

<sup>59</sup> Die Funktion  $\Phi(N_{wl})$  kann offensichtlich nicht mit dem thermodynamischen Kondensationspotential dieser Arbeit identifiziert werden. Der Parameter  $N_{mono}$  ist bestimmbar als Minimum einer Funktion  $\Phi$ , welche von Setzer (1990) als „surface excess work“ eingeführt wurde:

$$\begin{aligned}
 \Phi &\equiv N_{wl} \cdot \Delta\mu_{wl} \\
 &= N_{wl} \cdot \Delta\mu_0 \cdot e^{-N_{wl} / N_{mono}}
 \end{aligned}$$

Die Ableitung dieser Funktion verschwindet in der Tat bei  $N_{wl} = N_{mono}$ :

$$\left. \frac{d\Phi(N_{wl})}{dN_{wl}} \right|_{N_{wl}=N_{mono}} = \left( 1 - \frac{N_{wl}}{N_{mono}} \right) \cdot \Delta\mu_0 \cdot e^{-N_{wl} / N_{mono}} \Big|_{N_{wl}=N_{mono}} = 0$$

Im Unterschied zum Kondensationspotential wird die Funktion nicht beim jeweiligen Gleichgewichtsfeuchtegehalt  $N_{wl,eq}(\varphi, T)$  extremal, sondern grundsätzlich beim Feuchtegehalt  $N_{wl,mono}$ .

in Übereinstimmung mit Adolphs (1996, Gl.4, Gl.12). Adolphs zeigt (Fig.6) für Stickstoffsorption an Quarzmehl, dass sich die Sorptionsisotherme nach diesem Modell gut mit Messungen der Oberflächensorption verträgt.

Das exponentielle Abklingen des chemischen Potentials  $\Delta\mu_{wl}$  bzw. demzufolge auch der Porenwechselwirkungsenergie ist m.E. gut dadurch begründbar, dass der Wassermoleküldipole des Oberflächenfilms die lokalen Ladungen auf der Oberfläche abschirmen, welche die Porenwechselwirkung verursachen. Abschirmeffekte verlaufen in der Regel exponentiell.

*De-Boer (= Harkins-Jura) Gleichung*

Es existiert noch eine Fülle von weiteren Sorptionsgleichungen; siehe z.B. Marczewski (2007, „Adsorption isotherms - eq. list“). Als etablierte empirische Gleichung soll noch die De-Boer-Gleichung (De Boer, 1965), (DIN 66134, 1998) angegeben werden. Diese beschreibt die Oberflächensorptionsschichtdicke von flüssigem Stickstoff (77K):

$$N_2, 77K : \quad t[nm] = 0.1 \cdot \left( \frac{13.99}{\log_{10} p_{sat} / p + 0.034} \right)^{0.5} \quad (3.45)$$

Die Gleichung wurde aus empirischen Messungen der Sorption an nichtporösen, oxidischen Oberflächen abgeleitet und kann als universale Gleichung verwendet werden, wenn nicht eine genauere konkrete Sorptionsmessung an einer nichtporösen Oberfläche vorliegt (DIN 66134, 1998, S.4). Für die Sorption anderer Stoffe (z.B. Wassersorption) sind natürlich andere Parameter zu verwenden; nachfolgend wird als allgemeine Sorptionskurve definiert:

$$t = t_{mono} \cdot \left( \frac{c_1}{\log_{10} p_{sat} / p + c_2} \right)^{0.5} \quad (3.46)$$

*Parametrisierung der Schichtdickenfunktion  $t(\varphi)$  für Oberflächen-Wassersorption*

Die Dicke des Oberflächenfilmes bzw. die zugehörigen  $t$  - Kurven wurden von Hagymassy et al. (1969) empirisch bestimmt. An die Messungen wurden dort Sorptionskurven nach dem BET-Modell angepasst. Für unterschiedlich stark hydrophile Materialien (unterschiedlich grosse BET-Bindungsenergiekonstante  $C$ ) ergeben sich natürlich unterschiedliche Schichtdicken. Leider ist der Effekt unterschiedlich hydrophiler Materialien nach Hagymassy et al. (1969, S.487) bei Wassersorption ausgeprägter als bei Stickstoffsorption. Allgemein gilt:

Hydrophilie = Adhäsion des Sorbates an den Porenwänden - Kohäsion des Sorbates

Beim flüssigen Stickstoff ist nur eine schwache Kohäsion vorhanden, daher kann die Stickstoffsorption besser pauschal durch ein stark hydrophiles Verhalten angenähert werden als die Wasseradsorption. Bei Hagymassy et al. wurden Vergleichsmessungen von Materialien mit BET-Konstanten von  $C = 4$  bis  $C = 200$  durchgeführt. Die Ergebnisse für die Schichtenzahl werden explizit in einer Messwerttabelle angegeben. Für Luftfeuchten  $\varphi > 30\%$  weichen die Messwerte von Materialien mit BET-Konstanten zwischen 10 und 200 um nicht mehr als 20% voneinander ab. Lediglich bei noch kleineren BET-Konstanten oder relativen Luftfeuchten kommt es zu einer grösseren Abweichung. Als universale Schichtdickenfunktion  $t(\varphi)$  sollen daher die in der nachfolgenden Tabelle gegebenen Werte verwendet werden.

Ausserdem soll die ebenfalls bei Hagymassy et al. angegebene Schichtdicke pro Monolage verwendet werden:

$$t_{mono} = 0.3 \text{ nm} \quad (3.47)$$

Dies ist auch in Übereinstimmung mit der aus Dichteschwankungen ermittelten Schichtdicke der Wassermoleküle in der Nähe von Oberflächen bei molekulardynamischen Simulationen, siehe Anhang A.1.10.1.

$\varphi$	0.01	0.025	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3	0.35
$V/V_{mono}$	0.54	0.63	0.87	1.03	1.13	1.22	1.31	1.39	1.47
$\varphi$	0.4	0.45	0.5	0.55	0.6	0.65	0.7	0.75	
$V/V_{mono}$	1.56	1.64	1.75	1.88	2	2.16	2.33	2.53	
$\varphi$	0.8	0.85	0.9	0.925	0.95	0.975	0.99	1	
$V/V_{mono}$	2.78	3.11	3.54	3.8	4.15	4.68	5.72	6.06	

Tabelle 4. Schichtenzahl  $n = V/V_{mono} = t/t_{mono}$  bei Wassersorption für hydrophile Materialien (BET-Konstante  $C = 50 - 200$ ) nach Hagymassy et al. (1969, Tabelle 1)

An diese Daten lassen sich nun die Parameter der unterschiedlichen zuvor dargestellten Oberflächensorptionsmodelle anpassen. Für die Parameterbestimmung wurden die Abweichungsquadrate von gemessener und berechneter Funktion minimiert.<sup>60</sup> Das Ergebnis zeigt die Abbildung 41.

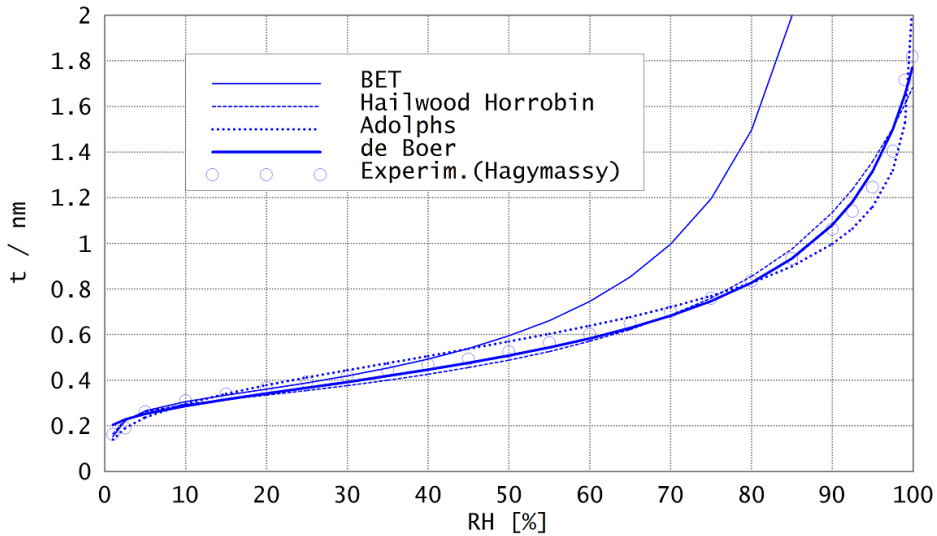


Abbildung 41. Schichtdicke  $t(\varphi)$  auf einer ebenen hydrophilen Materialoberfläche. Messdaten von Hagymassy (1968), sowie Fitfunktionen nach BET, de Boer, Adolphs und Hailwood-Horrobin.

Man sieht, dass die BET-Sorptionsfunktion einen guten Fit für den Bereich der niedrigen Feuchte darstellt. Im höherfeuchten Bereich bei einer Sorptionsschichtdicke von mehr als zwei Wasserschichten ( $t > 0.6 \text{ nm}$ ) wird die Schichtdicke nach der BET-Formel überschätzt. Dieses Problem wird auch von Adolphs (1994, Abb. 7.9) und Marczewski (2007) aufgezeigt. Über den ganzen Sorptionsbereich liefern die Funktionen von Hailwood-Horrobin, von Adolphs, sowie von de Boer eine brauchbare Übereinstimmung. Die geringste quadratische Abweichung hatte die de-Boer-Funktion; deren Parameter sind gegeben durch

$$\begin{aligned}
 t_{mono} &= 0.3 \text{ nm} \\
 c_1 &= 0.938 \\
 c_2 &= 0.0265
 \end{aligned} \tag{3.48}$$

<sup>60</sup> Bei der BET-Funktion wurde für die BET-Konstante der Wert  $C = 100$  angenommen. Bei der Sorptionskurve nach Adolphs war die Sorptionsschichtdicke  $t_{mono}$  ein freier Parameter, bei den anderen Modellen war sie fest vorgegeben mit  $t_{mono} = 0.3 \text{ nm}$ .



### 3.1.2.3. Allgemeine Kondensation mit Oberflächeneffekten

Wie bereits am Ende von Abschnitt 3.1.2.1 dargestellt wurde, muss bei einer allgemeinen Darstellung der Kondensation mit Oberflächeneffekten sowohl die Kapillarkondensation als auch die Schichtdicke des Oberflächenfilms berücksichtigt werden.

Die Modelle der Kondensation mit Oberflächeneffekten setzen die sorbierte Feuchtemenge in Beziehung zur inneren Oberfläche bzw. zur den Porengrößen des Materials. Dazu gehört:

1. Die Vorhersage des zu einer relativen Luftfeuchte gehörenden maximal gefüllten Porenradius  $r_{pore}(\varphi)$ .
2. Die Vorhersage der Porengrößenverteilung  $f_V(r)$ , d.h.

$$f_V(r) \equiv \frac{1}{V_{por}} \cdot \frac{dV_{por}(r)}{dr}; \quad V_{por} \equiv V_{\ell+g} \quad (3.49)$$

aus der gemessenen Sorptionsisotherme  $m_{wl}(\varphi)$ . Oder umgekehrt: Vorhersage der Sorptionsisotherme aus einer anderweitig gemessenen Porengrößenverteilung.

Mit dem einfachen Kapillarkondensationsmodell oder mit dem mit dem Barrett-Joyner-Halenda (BJH-) Verfahren (Barrett et al., 1951), (DIN 66134) kann man einen Zusammenhang zwischen der Porengrößenverteilung und der Sorptionsisotherme aufstellen. Im BJH-Verfahren wird ein endlich dicker Wasserfilm berücksichtigt, es ist also ein allgemeines Modell für die Kondensation mit Oberflächeneffekten. Das BJH-Verfahren ist häufig in Auswertungssoftware von Sorptionsmessgeräten implementiert. Ein didaktisch kommentierter Ausdruck einer berechneten Porengrößenverteilung findet sich z.B. bei Maczewski (2007).

Im Rahmen dieser Arbeit soll lediglich der Zusammenhang zwischen der relativen Luftfeuchte und dem dazu gehörigen Porenradius betrachtet werden. Diese Beziehung ist für die Identifikation des bei der jeweiligen Feuchte stattfindenden Feuchtesorptionsmechanismus massgeblich (vgl. Abschnitt 3.1.1). Insgesamt soll also folgende Abhängigkeit ermittelt werden:

$$r_{pore}(\varphi) = r_{pore}(r_{kelvin}(p_c(\varphi))) \quad (3.50)$$

Dabei bezeichnet  $r_{pore}$  den Porenradius,  $r_{kelvin}$  den Krümmungsradius eines halbkugelförmigen Kapillarmeniskus,  $p_c$  ist der Kapillardruck und  $\varphi$  die relative Luftfeuchte. Details zur Herleitung finden sich in Anhang A.1.10.3.

- Die erste Funktion ist durch die Kelvin-Gleichung gegeben (siehe z.B. Grunewald, 1997, S.110):

$$p_c = \rho_{wl} \cdot R_w \cdot T \cdot \ln(\varphi) \quad (3.51)$$

Wie bekannt, ist die relative Luftfeuchte  $\varphi = p_{wg}/p_{wg,sat}$  die Erniedrigung des Dampfdruckes gegenüber dem Sättigungsdampfdruck  $p_{wg,sat}$  aufgrund der hydrophilen Porenwechselwirkung mit negativem Kapillardruck  $p_c$ . Zur Herleitung siehe Anhang A.1.10.3. Diese Gleichung gilt sehr allgemein, also auch noch bei Mikroporen, Chemisorption usw., vorausgesetzt es lässt sich eine Porenwechselwirkungsenergie des Kondensates definieren. Es kann dann immer noch ein „Kapillardruck“ bestimmt werden (Abschnitt 2.2.2.4), gemäss:

$$p_c = p_{free,\ell} - p_g = d(\Delta U_{pores,\ell}) / dV_\ell \quad (3.52)$$

- Die zweite Funktion ist der Zusammenhang zwischen dem Krümmungsradius des Kapillarmeniskus  $r_{kelvin}$  und dem Kapillardruck  $p_c$ , gegeben durch (Anhang A.1.10.3):

$$p_c = -\frac{2 \cdot \sigma_{\ell g}}{r_{kelvin}} \quad (3.53)$$

Oft wird der Kelvin-Radius als Funktion der relativen Luftfeuchte benötigt. Dieser ergibt sich nun aus  $r_{kelvin}(\varphi) = r_{kelvin}(pc(\varphi))$ :

$$r_{kelvin}(\varphi) = -\frac{2\sigma_{\ell g}}{\rho_w R_w T \cdot \ln(\varphi)} \quad (3.54)$$

- Der wahre Porendurchmesser  $d_{pore}$  ergibt sich aus der Geometrie (Anhang A.1.10.3):

$$\begin{aligned} d_{pore} &= 2 \cdot r_{pore} \\ &= 2 \cdot \left( C_{pore-shape} \cdot r_{kelvin}(\varphi) \cdot \cos(\gamma) + t(\varphi) \right) \end{aligned} \quad (3.55)$$

Er ist abhängig vom Kelvin-Radius, vom Kontaktwinkel  $\gamma$  und von der Oberflächensorptionsschichtdicke  $t(\varphi)$ . Die Porenform wird über den Faktor  $C_{pore-shape}$  berücksichtigt. Ein vereinfachter Fall wurde bereits am Ende von Abschnitt 3.1.2.1 dargestellt. Dort ist  $C_{pore-shape} = 1$  (Zylinderporen) und  $\gamma = 0$  (halbkugelförmiger Kapillarmeniskus) und es verbleibt:

$$d_{pore} = 2 \cdot (r_{kelvin}(\varphi) + t(\varphi)) \quad (3.56)$$

Die Abbildung 42 zeigt mit den oben beschriebenen Formeln den Zusammenhang zwischen Porendurchmesser und relativer Luftfeuchte. Es sind die Dicke der Oberflächenfilme  $2 \cdot t$ , der Durchmesser des freien Porenraumes  $2 \cdot r_{kelvin}$ , und der Gesamtdurchmesser  $d_{pore} = 2 \cdot r_{kelvin} + 2 \cdot t$  dargestellt. Eine ähnliche Darstellung für Stickstoffsorption findet sich bei Quantachrome (1994). Man sieht, dass die Mikroporen  $< 2\text{ nm}$  bei einer relativen Feuchte von  $\varphi = 20\%$  gefüllt sind. Im Bereich  $20\% RH < \varphi < 95\% RH$  füllen sich die Mesoporen. Im überhygroskopischen Bereich  $\varphi > 95\% RH$  füllen sich die Makroporen  $> 50\text{ nm}$ . Die Kelvin-Gleichung gibt in erster Näherung die sich ergebende Porenweite  $d_{pores}$  richtig wieder. Die Sorptionsschichtdicke an den Porenwänden führt noch zu einer deutlichen Korrektur im Bereich kleinerer relativer Feuchten ( $< 40\%$ ). Die Temperaturabhängigkeit wurde bei dem Term  $2 \cdot r_{kelvin}$  berücksichtigt (Muench et al., 2006). Sie ist offensichtlich nur gering.<sup>61</sup>

### 3.1.3. Mikroporenkondensation

#### 3.1.3.1. Grössenverhältnisse bei den Mikroporen und bei den darin sorbierten Molekülen

Bei einer mengenmässig grösseren Absorption von Wasser in Mikroporen  $< 2\text{ nm}$  („Mikroporenkondensation“) kommt es zur Abweichung der Flüssigdicke von der freien Wasserdichte (Rouquerol et al., 1999, S.197). Dieser Effekt heisst auch „Molekularsieb-Effekt“, weil in den Mikroporen das Absorptionsverhalten stark von der Molekülgrösse und damit von der Art der absorbierten Moleküle abhängt. Er tritt u.a. in Zeolithen, Aktivkohle, Silicagel oder feiner Keramik auf, aber auch bei Materialien mit Gelporen wie Beton (Anhang A.1.11.4). Der Unterteilungsstandard zwischen Mikroporen, Mesoporen und Makroporen, nach Sing et al. (1985) gilt ursprünglich für Stickstoffsorption, kann jedoch auch auf die ähnlich dimensionierten Wassermoleküle angewendet werden.<sup>62</sup>

Ein Grössenvergleich der Wasser- und Stickstoffmoleküle ist in Abbildung 43 dargestellt. Der Abstand zwischen zwei Atomen innerhalb des Moleküls ist bei kovalenter Bindung durch die kovalenten Radien bzw. Abstände gegeben. Bei einer polaren Bindung bzw. Ionenbindung kann

61 Bei dieser Betrachtung wurde allerdings weder die Temperaturabhängigkeit des Oberflächenfilms  $t(\varphi, T)$  berücksichtigt, noch die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung  $\sigma_{\ell g}(T)$ .

62 Trotz der in etwa gleichen Molekülgrösse kann sich das Diffusionsverhalten von Stickstoff und Wasser deutlich unterscheiden, da das Wassermolekül ein polares Molekül ist, welches eine andere Wechselwirkung mit den Porenwänden hat als das Stickstoffmolekül.

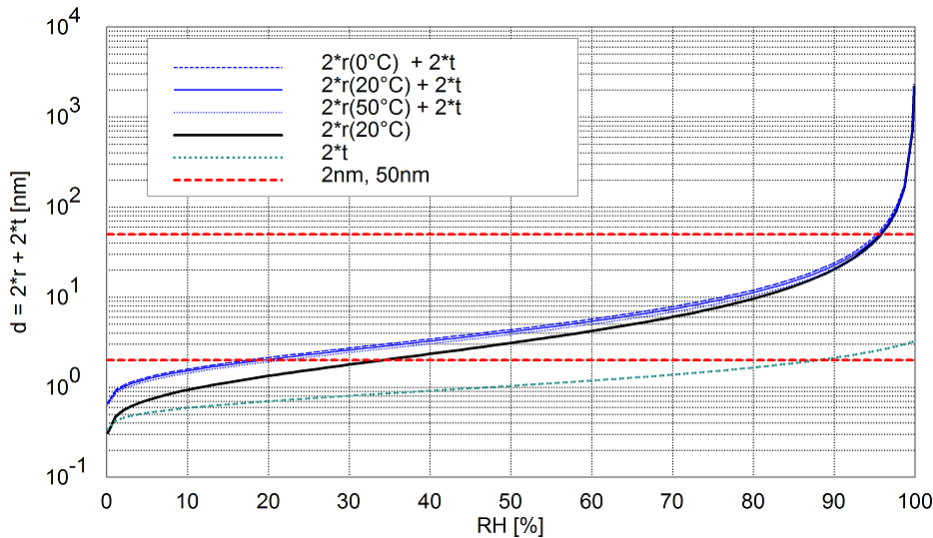


Abbildung 42. Maximaler gefüllter Porendurchmesser bei Wassersorption in einem hydrophilen porösen Medium bei 20°C mit Zylinderporen unter Berücksichtigung der Oberflächenschichtdicke an den Porenwänden und der Kapillarkondensation. Horizontale Achse: Relative Luftfeuchte. Vertikale Achse: Porendurchmesser in Nanometern (logarithmischer Masstab). Die drei Kurven  $2 \cdot r + 2 \cdot t$  mit unterschiedlicher Temperatur fallen mehr oder weniger zu einer „unscharfen“ Kurve zusammen (obere Kurve). Der Porendurchmesser  $2 \cdot r$  ohne die Oberflächenschichten ist durch die dicke, mittlere Kurve gegeben. Die Oberflächenschichtdicke  $2 \cdot t$  ist durch die unterste Kurve gegeben. Zum Vergleich sind der maximale Mikroporendurchmesser (2 nm) und der maximale Mesoporendurchmesser (50 nm) dargestellt (dick, gestrichelt)

der Abstand durch die beiden Ionenradien der beteiligten Moleküle abgeschätzt werden. Wenn die Moleküle z.B. in einem Mikroporenhohlraum „an eine Wand anstossen“, dann besteht eine Van-der-Waals-Wechselwirkung und der äussere Umfang der Moleküle ist daher durch die Van-der-Waals-Radien gegeben.

Aus dem Grössenvergleich von Stickstoff- und Wasserstoffmolekülgrössen entnimmt man, dass sowohl der Wassermoleküldurchmesser als auch der Stickstoffmoleküldurchmesser überschlägig 250 pm = 0.25 nm beträgt. Entsprechend passen in eine grössere Mikropore vom Durchmesser 2 nm maximal etwa 8 Moleküle nebeneinander.

In der Abbildung 44 ist die Struktur des Zeolithen ZSM-5 nach der „Database of Zeolite Structures“ (IZA Structure commission, 2007) dargestellt. Zeolithe sind Silizium-Gerüstsilikate mit mikroporösen Hohlräumen in der  $Si_xO_y$ -Struktur.<sup>63</sup> Die roten Kugeln, welche die Sauerstoffatome im Massstab des Ionenradius darstellen, sind geringfügig kleiner als die sorbierten Wasser- bzw. Stickstoffmoleküle. Links sind die Silizium- und Sauerstoffatome dargestellt, rechts bei geringerer Vergrösserung die mikroporösen Hohlräume. Man sieht anschaulich, dass in jeden Hohlraum eine kleine Zahl von Stickstoff- oder Wassermolekülen passt.<sup>64</sup>

<sup>63</sup> Zeolithe finden sich in Hohlräumen von vulkanischem Eruptivgesteinen (Basalt). Beim Erhitzen schäumen sie auf, da das in ihren feinen Poren Wasser eingelagerte Wasser verdampft. Jahresverarbeitung ca. 1 Million Tonnen allein in der Waschmittelindustrie zur Wasserenthärtung: Absorption von Kalziumionen, also Kalk, dafür Abgabe von Natriumionen. (MS Encarta Enzyklopädie, 2001)

<sup>64</sup> Von der „Database of Zeolite Structures“ wurden für Abbildung 44 die folgenden Parameter angegeben:

Framework Type MFI, Space Group Pnma (#62).  
Cell Parameters (for an hypothetical SiO<sub>2</sub>):

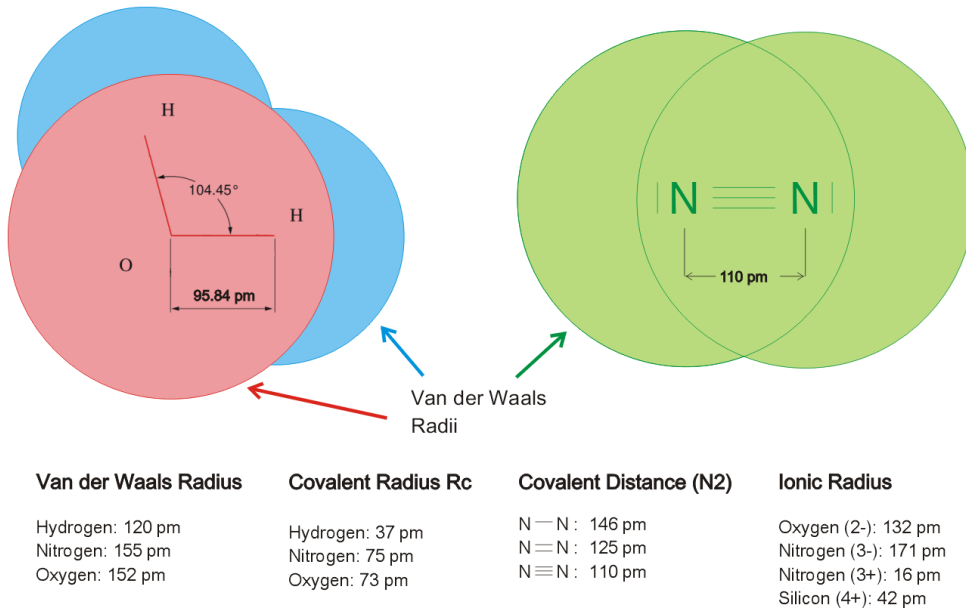


Abbildung 43. Größenvergleich von Wasser und Stickstoffmolekülen. Maßstäbliche Zeichnung. Die Abstände zwischen zwei Atomen sind durch die kovalenten Radien oder die Ionenradien gegeben, die Atomgrößen durch die Van-der-Waals Radien. Zahlenwerte nach Stöcker (2004) und Wikipedia (2008)

### 3.1.3.2. Sorptionsverhalten nach Dubinin-Radushkevitch und Dubinin-Asthakov

Das Sorptionsverhalten bei Mikroporen wird meistens durch die Dubinin-Radushkevitch (DR) - Gleichung oder besser durch die Dubinin-Asthakov (DA) - Gleichung beschrieben. Die im Folgenden gegebene kurze Zusammenfassung basiert auf einem Review von Hutson und Yang (1997). Die DA-Gleichung liefert die Sättigung des mikroporösen Materials in Abhängigkeit vom Dampfdruck. Die Porensättigung ist wie folgt definiert:

$$\begin{aligned}\theta_\ell/\theta_{por} &= (V_\ell/V_{REV}) / (V_{por}/V_{REV}) \\ &= V_\ell/V_{por} \\ &= V_\ell/V_{\ell+g}\end{aligned}\quad (3.57)$$

Die Dubinin-Asthakov-Gleichung für die Porensättigung in Abhängigkeit von der relativen Feuchte  $\varphi$  lautet wie folgt:

$$\begin{aligned}\theta_\ell/\theta_{por} &= \exp\left(-\left(\frac{A}{E_0 \cdot \beta}\right)^n\right) \\ A &= -RT \cdot \ln(p_{wg}/p_{wg,sat}) = -RT \cdot \ln(\varphi)\end{aligned}\quad (3.58)$$

In dieser Formel ist  $n$  eine Fitkonstante. Für  $n = 2$  geht die Dubinin-Asthakov-Gleichung in die Dubinin-Radushkevitch-Gleichung über. Das in der DA-Gleichung definierte Adsorptionspotential  $A$  entspricht der Absenkung des chemischen Potentials des Wasserdampfes bei Dampfdruck

$$\begin{aligned}a &= 20.090 \text{ \AA}, b = 19.738 \text{ \AA}, c = 13.142 \text{ \AA} \\ \alpha &= 90.000^\circ, \beta = 90.000^\circ, \gamma = 90.000^\circ \\ \text{volume} &= 5211.28 \text{ \AA}^3, R(\text{DLS}) = 0.0020\end{aligned}$$

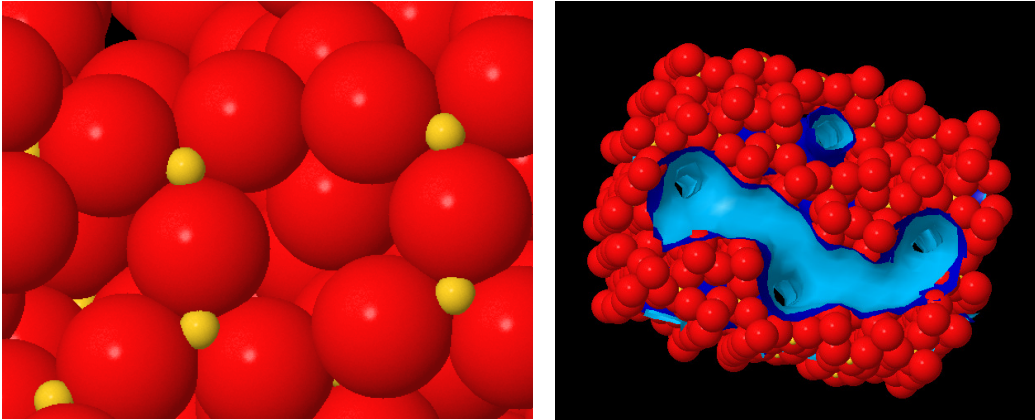


Abbildung 44. Mikroporenstruktur des Zeolithen ZSM-5, generiert mit der „Database of Zeolite Structures“ (2007). Gelb ist das Silizium  $\text{Si}^{4+}$  dargestellt, rot der Sauerstoff  $\text{O}^{2-}$ . Die Kugelgrößen entsprechen den Ionenradien. Die kleinen Siliziumionen (gelbe Kugeln) sind zwischen den roten Kugeln kaum zu sehen. Die Kanalstruktur der zugänglichen Mikroporen ist rechts in Blau dargestellt.

$p_{wg}$  gegenüber dem Referenzpotential bei Sättigungsdampfdruck  $p_{wg,sat}$ . Die ursprüngliche semiempirische Herleitung dieser Gleichung legte nahe, dass der Term  $E_0 \cdot \beta$  die Bindungskräfte in der Pore beschreibt. Dabei ist  $\beta$  ein Korrekturfaktor für das Sorbat, welcher bei einem Referenzsorbate (z.B. Stickstoff)  $\beta = 1$  ist und bei anderen Sorbaten mit anderer Wechselwirkungsenergie auf einen passenden Wert gesetzt werden kann. Die exakte Herleitung der DA-Gleichung nach Chen und Yang (1994) liefert die Beziehung:

$$K \cdot N_{avogadro} \cdot \Phi_{molecule} = E_0 \cdot \beta$$

Dabei ist  $\Phi_{molecule}$  die durchschnittliche Bindungsenergie eines Moleküls in einer gefüllten Mikropore,  $N_{avogadro}$  ist die Avogadro-Konstante und  $K$  ist eine sich ergebende Rechenkonstante ohne physikalische Bedeutung. Somit ist also der Nenner  $E_0 \cdot \beta$  in der DA-Gleichung bis auf einen konstanten Faktor identisch mit der molaren Bindungsenergie der Kondensateilchen in der Mikropore. Physikalisch ergibt sich also, dass die Dubinin-Asthakov-Gleichung von einer festen Porengrößenklasse mit einer festen molaren Bindungsenergie ausgeht. Dies soll weiter unten (Abschnitt 3.3.3) über die Berechnung der Porenwechselwirkungsenergie  $\Delta U_{pores,l}$  noch genauer betrachtet werden.

In den Mikroporen treten auch komplexere physikalische Sorptionsmechanismen auf. Als Beispiel sei die Untersuchung von Reichert et al. (1991) angeführt. Es wurde die Sorption von Stickstoff in zwei unterschiedlichen Mikroporenstrukturen von Zeolithen gemessen, zum einen in der Struktur „MFI“, zu der auch der oben (Abbildung 44) dargestellte Zeolith ZSM-5 angehört, zum anderen die Struktur „ERI“. Bei der ERI-Struktur gibt es einen einmaligen steilen Anstieg, was einer festen Sorptionsenthalpie für die Mikroporen entspricht. Bei der MFI-Struktur kommt es zu einer Zwischenstufe der Sorptionsisotherme, welche nach den Messungen von einem Peak in der Reaktionswärme begleitet ist. Reichert führt dies darauf zurück (p.542), dass bei Erreichen des Dampfdruckes  $p/p_0 = 0.12$  die Mikropore so weit gefüllt ist, dass die Moleküle sich darin nicht mehr bewegen, sondern zu einer festen Anordnung gruppieren. Damit findet eine Art flüssig-fest-Phasenübergang statt.

#### 3.1.4. Chemisorption

Ähnlich wie bei der Mikroporenkondensation handelt es sich auch bei chemisch gebundenem Wasser um eine Art „Einlagerung“ von Wassermolekülen in die Materialstruktur. Wie bereits in

Abschnitt 2.5.1 ausführlich dargestellt wurde, ist bei der chemischen Reaktion (allgemeiner, beim Diffusions-Reaktionsprozess) eine thermodynamische Potentialbarriere („Aktivierungsenergie“) zu überwinden. Oftmals unterscheidet man auch zwischen Physisorption (Sorption ohne Energiebarriere) und Chemisorption (Sorption mit Energiebarriere). Die Aktivierungsenergie wird zum Aufbrechen molekularer Bindungen benötigt, bevor energetisch günstigere neue Verbindungen eingegangen werden. Bei mehreren Reaktionswegen hängt die Höhe der Aktivierungsenergiebarriere von dem gewählten Reaktionsweg ab. Die Gegenwart von „Katalysatoren“ in Form weiterer Substanzen oder Reaktionsoberflächen kann ebenfalls zu neuen Reaktionswegen mit geringerer Energiebarriere führen.

Für die Feuchtesorption ist ein sehr gutes Beispiel die molekulardynamische Simulation von Masini und Bernasconi (2002). Es wurde die Hydroxylierung einer Silikatoberfläche untersucht, siehe Abbildung 45. Ein Wassermolekül bindet sich chemisch an eine Siliziumoxidoberfläche

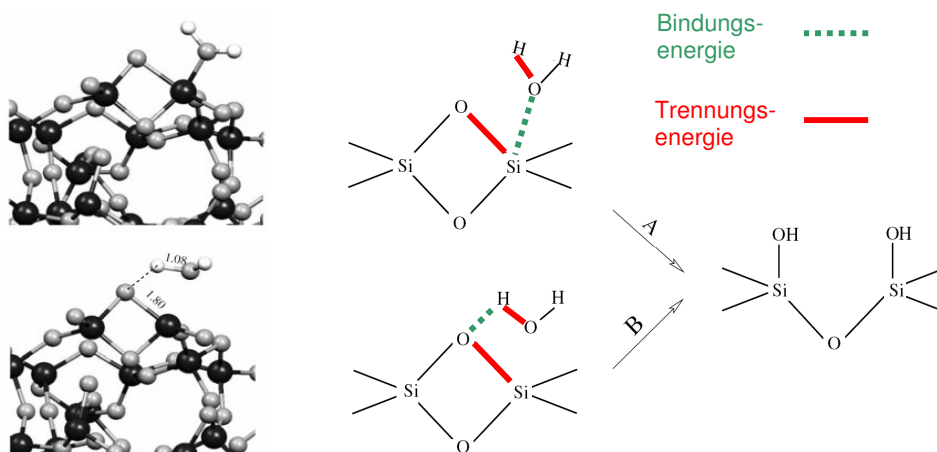


Abbildung 45. Hydroxylierung einer Silikatoberfläche über zwei unterschiedliche Reaktionswege. Illustrationen aus der molekulardynamischen Simulation von Masini et al. (2002). Die Berechnung der Aktivierungsenergien ergab 1.1 eV für den Reaktionsweg A und 0.34 eV für den Reaktionsweg B

unter Bildung von zwei Hydroxyl (OH-) Gruppen (Hydroxylierung.) Die Energiebarriere kommt durch die erforderliche Auftrennung zweier Bindungen, nämlich einer Si-O-Bindung und einer O-H-Bindung zustande. Die effektiv sich ergebende Aktivierungsenergie kann jedoch abgesenkt werden, wenn sich das Wassermolekül zuvor in einer energetisch günstigen Form an die Silikatoberfläche anlagert. Nach Masini ergeben sich in dem hier betrachteten Fall - je nachdem, wie sich das Wassermolekül anlagert - zwei unabhängige Reaktionswege für den Prozess.

Die von Masini angegebenen Zahlenwerte für die Energiebarrieren werden in den weiteren Rechnungen zur Chemisorption (Abschnitt 3.4.4) verwendet.<sup>65</sup>

### 3.2. Nichthysteretische und hysteretische freie Kondensation

Es sollen nun die in Abschnitt 3.1 allgemein beschriebenen Feuchtesorptionsmechanismen im Detail genauer betrachtet und die jeweils zugehörigen Kondensationspotentiale berechnet werden.

65 Für komplexe Materialien ist die Berechnung der Bindungsenergie natürlich sehr aufwendig. Z.B. werden in Pizzi et al. (1987) die Bindungsenergien von Wasser an den Zellulosemolekülen von Holz berechnet, wobei Van-der-Waals-Kräfte, elektrostatische Kräfte und Wasserstoffbrückenbindungen berücksichtigt wurden.



Der Beispielfall in diesem Abschnitt ist die Kondensation ohne poröses Medium. Diese wurde mit Hilfe des Van-der-Waals-Modells oben schon einmal berechnet, allerdings war dort die Phasentrennung noch nicht berücksichtigt und die ganze Dampfphase verdichtete sich kollektiv. Hier soll es nun zur Bildung eines separaten Kondensatbereiches kommen, z.B. zur Bildung einer Pfütze oder eines Tropfens in einem Wasserglas, siehe Abbildung 46. Wenn sich schon eine Pfütze in

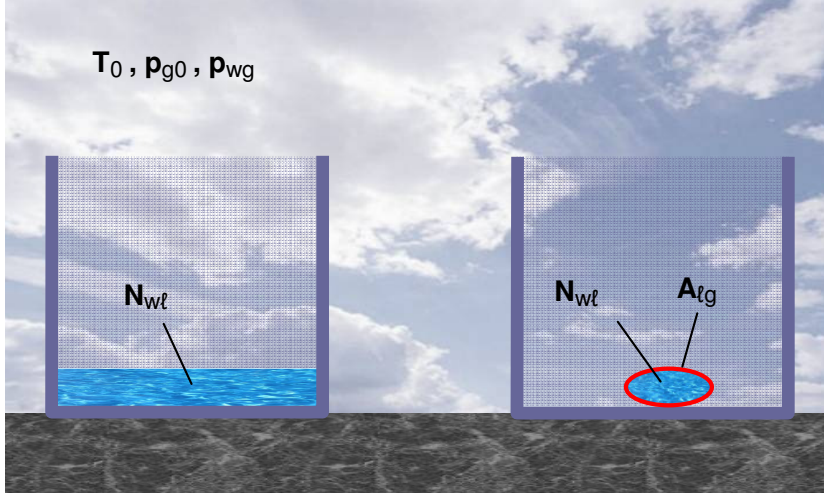


Abbildung 46. Kondensation in einem Wasserglas. Links: Nichthysteretisch / Kein Kondensationsverzug, Rechts: Zusätzliche Oberflächenenergie bei Bildung eines Wassertropfens führt zum Kondensationsverzug.

dem Wasserglas befindet, dann ist keine zusätzliche Oberflächenenergie bei der Kondensation erforderlich. Die Wasseroberfläche  $A_{lg}$  bleibt bei einer Zunahme der Wassermenge unverändert. Wenn das Wasserglas ist anfänglich trocken ist, bildet sich zunächst ein Wassertropfen bei der Kondensation. Es soll vereinfachend angenommen werden, dass der Tropfen kugelförmig ist (das Glas ist also hydrophob und die Deformation aufgrund der Gravitationsenergie wird vernachlässigt.) Die Oberflächenenergie des Tropfens beträgt

$$\Delta U_{pores} = A_{lg} \cdot \sigma_{lg} = 4\pi R^2 \cdot \sigma_{lg} \quad (3.59)$$

$R$  bezeichnet dabei den Tropfenradius,  $A_{lg}$  die Tropfenoberfläche und  $\sigma_{lg}$  die Oberflächenspannung des flüssigen Wassers gegen Luft. Um diese Wechselwirkungsenergie in Abhängigkeit der kondensierten Wassermenge auszudrücken, wird der Tropfenradius in Wassermasse  $M_{wl}$  umgerechnet:

$$\begin{aligned} V_{\ell} &= \frac{4}{3}\pi R^3 = M_{wl} / \rho_{wl} \\ \Rightarrow R &= \left( \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{M_{wl}}{\rho_{wl}} \right)^{1/3} \end{aligned} \quad (3.60)$$

Die Wechselwirkungsenergie lautet dann:

$$\Delta U_{pores}(M_{wl}) = 4\pi \cdot \left( \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{M_{wl}}{\rho_{wl}} \right)^{2/3} \cdot \sigma_{lg} \quad (3.61)$$



Für das thermodynamische Kondensationspotential des Tropfens kann Gl.(2.243) aus Abschnitt 2.4.3 verwendet werden:

$$\Phi_{TD,\ell}(T_0, \varphi, M_{wl}) = \Delta U_{pores,\ell}(M_{wl}) - R_w T_0 \cdot \ln(\varphi) \cdot M_{wl} \quad (3.62)$$

Falls keine Oberflächenenergie zu berücksichtigen ist (Wasserpfütze bzw. freie Kondensation), ergibt sich

$$\Phi_{TD,free,\ell}(T_0, \varphi, M_{wl}) = -R_w T_0 \cdot \ln(\varphi) \cdot M_{wl} \quad (3.63)$$

Die Parameter der Funktionen sind

$$\begin{aligned} T_0 &= 293 \text{ K} \\ R_w &= 461.25 \text{ J/kgK} \\ \sigma_{\ell g} &= 72.75 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2 \\ \rho_{wl} &= 1000 \text{ kg/m}^3 \\ M_{molecule} &= 18.02 \times 10^{-3} \text{ kg} / (6.0221 \times 10^{23}) \end{aligned} \quad (3.64)$$

Die Grafik 47 zeigt das Berechnungsergebnis für die freie Kondensation. Der Verlauf des Kondensationspotentials  $\Phi_{TD,free}(M_{wl})$  ist linear. Man sieht, dass für die relative Feuchte 99% (unterhalb der

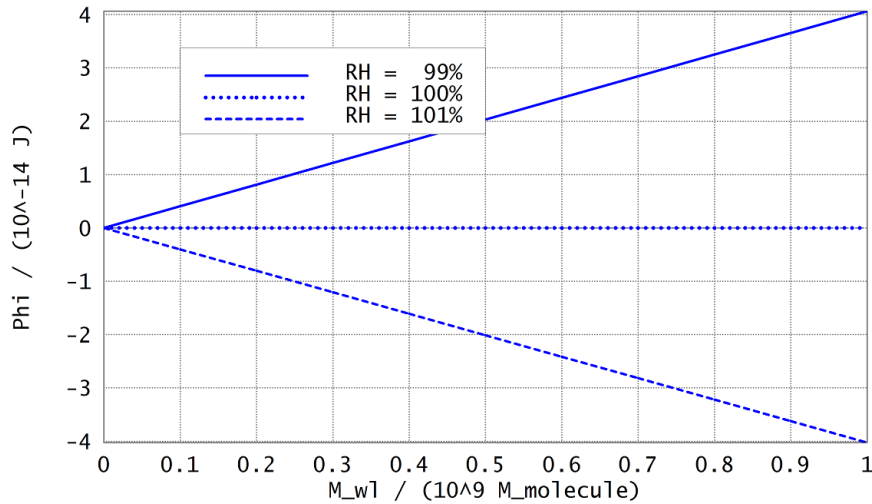


Abbildung 47. Kondensationspotential  $\Phi_{TD,\ell}$  (in  $10^{-14}$  Joule) für freies Wasser in Abhängigkeit der kondensierten Wassermasse  $M_{wl}$  (in  $10^9$  Molekülmassen). Es werden Referenzbedingungen angenommen (Atmosphärendruck, 20°C.) Die drei Kurven entsprechen drei relativen Feuchten: 99% RH, 100% RH, 101% RH. Die Wassermasse ist in Molekülmassen angegeben und entspricht damit der Zahl der Wassermoleküle.

Sättigung) das Minimum des Kondensationspotentials auf der linken Seite liegt (kein Wasser ist kondensiert.) Für den Sättigungspunkt mit 100% relativer Feuchte entsprechend  $p_{wg} = p_{wg,sat} = 2340$  Pa verläuft das Potential horizontal. Der Zustand ist also indifferent; es kann Wasser verdampfen oder kondensieren. Bei einer Übersättigung mit 101% relativer Feuchte kommt es zur Kondensation; das Minimum der Funktion liegt rechts, beim maximalen kondensierten Wassergehalt.

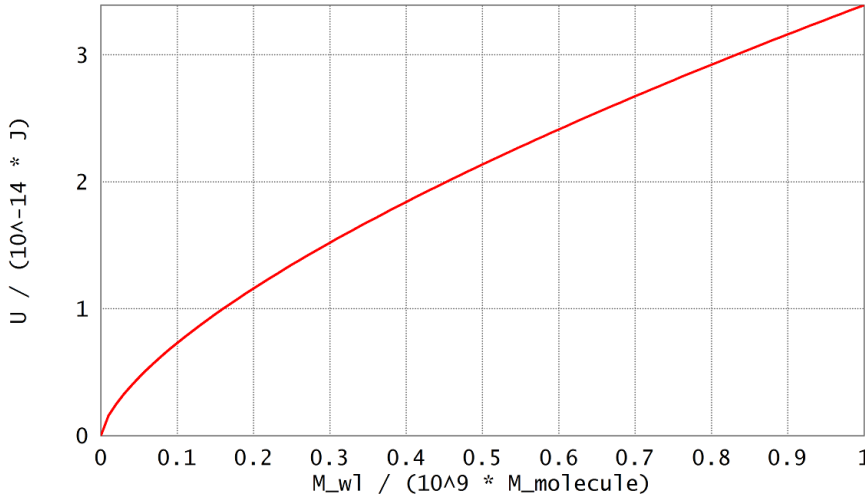


Abbildung 48. Oberflächenenergie  $\Delta U_{pores}$  eines Wassertropfens (in  $10^{-14}$  Joule) in Abhängigkeit von der kondensierten Wassermasse  $M_{wl}$  (in  $10^9$  Molekülmassen)

Als nächstes wird nun der Fall des Wassertropfens mit Oberflächenenergiebarriere betrachtet. In Abbildung 48 ist die Oberflächenenergiefunktion  $\Delta U_{pores}(M_{wl})$  dargestellt. Fügt man diese Oberflächenenergie dem thermodynamischen Potential hinzu, so erhält man nun für den Übergang Kondensieren-Verdampfen eine Potentialbarriere. Das ist schliesslich in Abbildung 49 dargestellt. Für den untersättigten Bereich (99% RH) gibt es nur ein Minimum beim vollständig verdampften Zustand (links). Bei Sättigung (100% RH) ist das Minimum immer noch eindeutig beim vollständig verdampften Zustand: Die Oberflächenenergie des Tropfens versucht sich zu verkleinern. Schliesslich sind in der Grafik noch zwei übersättigte Zustände dargestellt (101% RH, 102% RH). Die Kurve steigt mit der Wassermasse an. Bei  $0.1 \times 10^8$  bzw. bei  $2 \times 10^8$  Molekülen erreicht sie ein Maximum und fällt danach wieder ab: Wassertropfen, die mehr als diese Anzahl von Molekülen besitzen, werden sich also bei gegebener Übersättigung spontan weiter vergrössern; sie sind also Kondensationskeime. Die Minimalgrösse eines Wassertropfens, welcher als Kondensationskeim dienen kann, wird offenbar mit der Übersättigung kleiner.

### 3.3. Nichthysteretische Sorption im porösen Material

#### 3.3.1. Nichthysteretische Sorptionsisotherme und Porenwechselwirkungsenergie

Im vorangegangenen Abschnitt (freie Kondensation) wurde die kondensierte Feuchtemenge bei einer gegebenen relativen Luftfeuchte betrachtet, d.h. die Funktion  $M_{wl}(\varphi)$ . Bei Feuchteeinlagerung in ein poröses Material wird in dieser Arbeit als Sorptionsisotherme stets der Feuchtegehalt  $m_{wl}$  (Wassermasse  $M_{wl}$  / Trockenmasse  $M_m$ ) verwendet, in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte  $\varphi = p_{wg}/p_{wg,sat}$ . Es wird stets eine feste Temperatur  $T$  angenommen. Bei der in diesem Abschnitt betrachteten nichthysteretischen Sorption ist der Feuchtegehalt eine eindeutige Funktion der relativen Luftfeuchte.

Gemäss dem in dieser Promotion entwickelten Modell muss die Zusatzenergie

$$\Delta U_{pores,\ell} = U_\ell - U_{free,\ell} = M_m \cdot \Delta u_{pores,\ell} \quad (3.65)$$

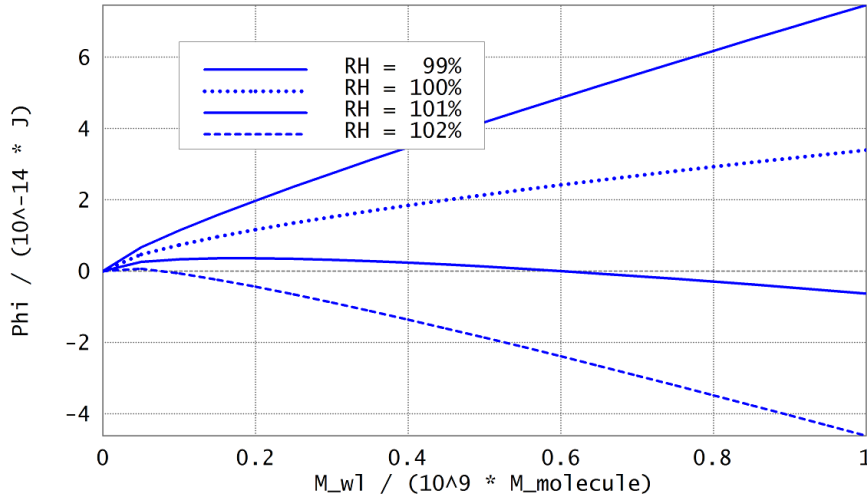


Abbildung 49. Thermodynamisches Kondensationspotential  $\Phi_{TD,\ell}$  für Wasser (in  $10^{-14}$  Joule) mit Oberflächenenergie eines Wassertropfens in Abhängigkeit von der kondensierten Wassermasse  $M_{wl}$  (in  $10^9$  Molekülmassen). Es werden Referenzbedingungen angenommen (Atmosphärendruck,  $20^\circ\text{C}$ ). Die vier Kurven entsprechen vier relativen Luftfeuchten: 99% RH, 100% RH, 101% RH, 102% RH.

berechnet werden, um dann das Verhalten der Kondensatphase mithilfe des thermodynamischen Kondensationspotentials  $\Phi_{TD}$  zu analysieren.

Wie sich zeigen lässt (Anhang A.1.10.4) gibt es in der Tat einen einfachen differentiellen Zusammenhang zwischen der nichthysteretischen Sorptionsisotherme und der spezifischen Porenwechselwirkungsenergie  $\Delta u_{pores,\ell}$ :

$$\frac{d(\Delta u_{pores,\ell})}{dm_{wl}} = R_w \cdot T \cdot \ln(\varphi(m_{wl})) \quad (3.66)$$

Man kann sich dieses Ergebnis wie folgt veranschaulichen: Im trockenen Materialzustand ist die relative Luftfeuchte  $\varphi < 1$ . Deren Logarithmus  $\ln(\varphi)$  hat damit einen betragsmässig grossen negativen Wert. Werden also bei kleiner Luftfeuchte die kleinen Poren des trockenen Materials aufgesättigt, gibt es eine grosse (negative) Bindungsenergie  $d(\Delta u_{pores,\ell})$  pro aufgenommene Wassermenge  $dm_{wl}$ . Ist das Porensystem nahezu wassergesättigt, dann ist die relative Luftfeuchte  $\varphi \approx 1$ . Der Logarithmus  $\ln(\varphi)$  hat dann nur noch einen betragsmässig kleinen negativen Wert. Werden im feuchten Zustand die grossen Poren mit Kondensat gefüllt, ist die Änderung der Bindungsenergie  $d(\Delta u_{pores,\ell})$  bei Zugabe einer Feuchtemenge  $dm_{wl}$  nur noch gering.

Durch Integration der inversen Sorptionsisotherme  $\varphi(m_{wl})$  erhält man schliesslich:

$$\Delta u_{pores,\ell}(m_{wl}, T) = \int_0^{m_{wl}} R_w \cdot T \cdot \ln(\varphi(m_{wl}')) \cdot dm_{wl}' \quad (3.67)$$

Damit lässt sich für beliebige nichthysteretische Sorptionsisothermen - egal, ob empirisch gemessen oder aus einem Modell abgeleitet - die Porenwechselwirkungsenergie bestimmen.

### 3.3.2. Nishthysteretisches Kapillarkondensationsmodell

#### 3.3.2.1. Porengrößenverteilung und Porenwechselwirkungsenergie

In diesem Abschnitt sollen zunächst zwei Beziehungen dargestellt bzw. abgeleitet werden, welche für die nachfolgenden Betrachtungen beim Kapillarkondensationsmodell vonnöten sind:

- Die (wohlbekannte) Beziehung zwischen der Porengrößenverteilung  $f_V(r)$  und der Sorptionsisotherme  $m_{w\ell}(\varphi)$
- Die Beziehung zwischen Porengrößenverteilung  $f_V(r)$  und Porenwechselwirkungsenergie  $\Delta u_{pores,\ell}(r)$ .

*Porengrößenverteilung und Sorptionsisotherme*

Die differentielle Porengrößenverteilung  $f_V$  sei definiert als

$$\boxed{f_V(r) = V_{por}^{-1} \cdot dV(r) / dr} \quad (3.68)$$

Diese Funktion gibt an, welcher Volumenanteil  $dV$  des freien Porenvolumens  $V_{por} = V_{\ell+g}$  einen Porenradius  $r$  im Intervall  $(r, r + dr)$  hat. Nach Annahme des Kapillarkondensationsmodells werden bei einer gegebenen relativen Luftfeuchte  $\varphi$  die kleineren Poren zuerst gefüllt aufgrund ihrer starken kapillaren Sogwirkung. Dann werden sukzessiv alle grösseren Poren gefüllt bis zu einem maximalen Porenradius  $r(\varphi)$ . Das gefüllte Porenvolumen  $V(r)$ , also das Gesamtvolumen aller Poren mit einem Radius kleiner als  $r$ , kann durch die integrale „kumulative“ Porengrößenverteilung berechnet werden:

$$F_V(r) \equiv \frac{V(r)}{V_{por}} = \int_0^r f_V(r') dr' \quad (3.69)$$

Die Funktion ist so normiert, dass gilt:

$$F_V(r = \infty) = \int_0^\infty f_V(r') dr' = 1 \quad (3.70)$$

Die Sorptionsisotherme ergibt sich wie folgt aus der Porengrößenverteilung:

$$m_{w\ell}(\varphi) = \frac{1}{M_m} \cdot \rho_{w\ell} \cdot V(r(\varphi)) \quad (3.71)$$

Mit den üblichen Definitionen von Porosität, Trockenrohdichte und Sättigungsfeuchte

$$\begin{aligned} \theta_{por} &= V_{por} / V_{REV} = V_{\ell+g} / V_{REV} \\ \rho_{REV,m} &= M_m / V_{REV} \\ m_{w\ell,sat} &= M_{w\ell,sat} / M_m = \rho_{w\ell} \cdot V_{por} / M_m \end{aligned} \quad (3.72)$$

erhält man:

$$m_{w\ell}(\varphi) = \frac{\rho_{w\ell} \cdot \theta_{por}}{\rho_{REV,m}} \cdot \int_0^{r(\varphi)} f_V(r') dr' \quad (3.73)$$

oder noch einfacher

$$\boxed{m_{w\ell}(\varphi) = m_{w\ell,sat} \cdot \int_0^{r(\varphi)} f_V(r') dr'} \quad (3.74)$$

Im einfachsten Modell werden keine Oberflächeneffekte betrachtet und es wird ein halbkreisförmiger Kapillarmeniskus in Zylinderporen angenommen. Dann kann der Porenradius mit dem Kelvin-Radius (Abschnitt 3.1.2.3) identifiziert werden. Es ergibt sich (Sorptionsschichtdicke  $t = 0$ , Randwinkel  $\gamma = 0$ ):

$$r(\varphi) = r_{\text{kelvin}}(\varphi) = -\frac{2\sigma_{\ell g}}{\rho_{wl}R_wT \cdot \ln(\varphi)} \quad (3.75)$$

#### Porengrößenverteilung und Porenwechselwirkungsenergie

Für die Porenwechselwirkungsenergie im Kapillarkondensationsmodell wurde bereits in Abschnitt 3.1.2.1 ein Ausdruck gefunden. Im einfachsten Fall betrug sie näherungsweise:

$$\Delta U_{\text{pores},\ell} = -\sigma_{\ell g} \cdot A_{\ell s}$$

Dieser Ausdruck soll nun in Bezug zur Porengrößenverteilung  $f_V$  gesetzt werden. Ändert sich bei der Kondensation der Maximalradius der mit Wasser gefüllten Poren, so ändern sich das Kondensatvolumen und auch die Wechselwirkungsenergie:

$$\begin{aligned} r &\rightarrow r + dr \\ V_\ell &\rightarrow V_\ell + dV_\ell \\ \Delta U_{\text{pores},\ell} &\rightarrow \Delta U_{\text{pores},\ell} + d(\Delta U_{\text{pores},\ell}) \end{aligned} \quad (3.76)$$

Die entsprechende Veränderung ist in Abbildung 50 dargestellt.

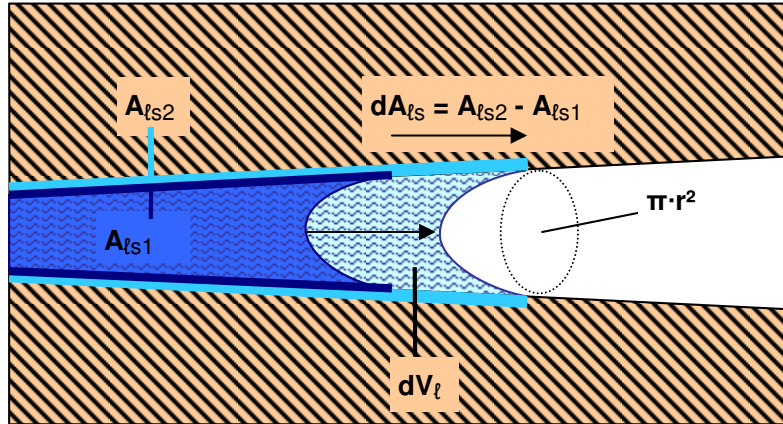


Abbildung 50. Anwachsen der Grenzfläche  $A_{\ell s}$  bei Füllung einer Materialpore

Die Porenwechselwirkungsenergie der Poren mit einem Radius zwischen  $r$  und  $r + dr$  beträgt:

$$\begin{aligned} d(\Delta U_{\text{pores},\ell}) &\approx -\sigma_{\ell g} \cdot dA_{\ell s} \\ &= -\sigma_{\ell g} \cdot 2\pi r \cdot (dV_\ell / \pi r^2) \\ &= -\sigma_{\ell g} \cdot \frac{2}{r} \cdot \frac{dV_\ell}{dr} \cdot dr \\ &= -\sigma_{\ell g} \cdot \frac{2}{r} \cdot V_{\ell+g} \cdot f_V(r) \cdot dr \end{aligned} \quad (3.77)$$

Aufintegration liefert:

$$\Delta U_{pores,\ell}(r) = -2\sigma_{\ell g} \cdot V_{\ell+g} \cdot \int_0^r \frac{f_V(r')}{r'} dr' \quad (3.78)$$

Die spezifische Porenwechselwirkungsenergie ist dann:

$$\begin{aligned} \Delta u_{pores,\ell}(r) &= \Delta U_{pores,\ell}(r) / M_m \\ &= -\frac{2\sigma_{\ell g} \cdot \theta_{por}}{\rho_{REV,m}} \cdot \int_0^r \frac{f_V(r')}{r'} dr' \end{aligned} \quad (3.79)$$

In differentieller Schreibweise,

$$\frac{d(\Delta u_{pores,\ell})}{dr} = -\frac{2\sigma_{\ell g} \cdot \theta_{por}}{\rho_{REV,m}} \cdot \frac{f_V(r)}{r} \quad (3.80)$$

Mit diesen Formeln kann für Materialien mit einer gegebenen Porengrößenverteilung  $f_V(r)$  die Porenwechselwirkungsenergie nach dem Kapillarkondensationsmodell berechnet werden. Genaugenommen gibt es sogar zwei Rechenwege:

- Man berechnet die Porenwechselwirkungsenergie direkt mit der zuletzt angegebenen Formel.
- Man berechnet zunächst aus der Porengrößenverteilung die Sorptionsisotherme. Dann berechnet man mit der allgemeinen Formel aus Abschnitt 3.3.1 aus der Sorptionsisotherme die Porenwechselwirkungsenergie.

In beiden Fällen muss sich natürlich das gleiche Resultat ergeben. Diese Konsistenzprüfung wird in Anhang A.1.10.5 durchgeführt.

#### 3.3.2.2. Porenwechselwirkung und thermodynamisches Potential für zwei Beispielmaterialien

Nachfolgend soll nun die Theorie an zwei Beispielen angewendet werden. Für zwei Materialien mit unterschiedlichen Porengrößenverteilungen werden die Porenwechselwirkungsenergien und dann das Kondensationspotential berechnet.

Es werden willkürlich die folgenden „typischen“ Eigenschaften der Materialien angenommen:

$$\begin{aligned} \rho_{REV,m} &= 2000 \text{ kg/m}^3 \\ \theta_{por} &= 0.3 \end{aligned} \quad (3.81)$$

Die Trockenrohichte des Materials ist die zweifache Dichte von Wasser und die Porosität ist 30%. Die Grösse der Materialproben entspreche den in dieser Arbeit (Kapitel 4) gemessenen Proben

$$V_{REV} = 4 \times 4 \times 1 \text{ cm}^3 = 16 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \quad (3.82)$$

Daraus ergeben sich die übrigen Gesamtkenngrößen (Trockenmasse, Porenvolumen, Sättigungsfeuchtegehalt) wie folgt:

$$\begin{aligned} M_m &= V_{REV} \cdot \rho_{REV,m} &= 0.032 \text{ kg} \\ V_{por} &= V_{REV} \cdot \theta_{por} &= 4.8 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \\ M_{w\ell,sat} &= V_{por} \cdot \rho_{w\ell} &= 0.0048 \text{ kg} \\ m_{w\ell,sat} &= M_{w\ell,sat} / M_m \\ &= \rho_{w\ell} \cdot \theta_{por} / \rho_{REV,m} &= 0.15 \text{ kg/kg} \end{aligned} \quad (3.83)$$

Für die beiden nachfolgenden Rechenbeispiele werden lediglich unterschiedliche Porengrössenverteilungen  $f_V(r)$  angenommen.

Beispiel 1:

Im ersten Fall wird ein feinporiges Material mit einer gleichmässigen Porengrössenverteilung im Mikro- und Mesoporenbereich betrachtet. Dann gilt:

$$d < 50 \text{ nm} \Rightarrow r < 25 \text{ nm} \quad (3.84)$$

Die Porengrössenverteilung sei konstant:

$$\begin{aligned} f_V(r < 25 \text{ nm}) &= f_{V0} \\ f_V(r > 25 \text{ nm}) &= 0 \end{aligned} \quad (3.85)$$

Das bedeutet, zu jedem Porenradius  $dr$  ( $r < 50 \text{ nm}$ ) gehört ein gleich grosser Volumenanteil  $dV = f_{V0} \cdot dr$ . Die Normierungskonstante berechnet sich zu:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty f_V(r) dr &= f_{V0} \cdot 25 \text{ nm} = 1 \\ \Rightarrow f_{V0} &= \frac{1}{25 \text{ nm}} \end{aligned} \quad (3.86)$$

Die Sorptionsisotherme nach dem Kapillarkondensationsmodell ergibt sich aus Integration von  $f_V$ :

$$\begin{aligned} m_{w\ell}(\varphi) &= m_{w\ell, \text{sat}} \cdot \int_0^{r(\varphi)} f_V(r') dr' \\ &= m_{w\ell, \text{sat}} \cdot \begin{cases} r(\varphi)/25 \text{ nm} & r < 25 \text{ nm} \\ 1 & r \geq 25 \text{ nm} \end{cases} \\ &= m_{w\ell, \text{sat}} \cdot \begin{cases} -2\sigma_{\ell g} / (\rho_{w\ell} R_w T \cdot \ln(\varphi)) & r < 25 \text{ nm} \\ 1 & r \geq 25 \text{ nm} \end{cases} \end{aligned} \quad (3.87)$$

Für die Berechnung der Porenwechselwirkungsenergie wird noch die Umkehrfunktion  $\varphi(m_{w\ell})$  benötigt:

$$\varphi(m_{w\ell}) = \exp \left( -m_{w\ell, \text{sat}} \cdot \frac{2\sigma_{\ell g}}{\rho_{w\ell} R_w T \cdot m_{w\ell}} \cdot \frac{1}{25 \text{ nm}} \right) \quad r(\varphi) < 25 \text{ nm} \quad (3.88)$$

Porengrössenverteilung und Sorptionsisotherme sind in Abbildung 51 veranschaulicht. Es wird über der relativen Feuchte  $\varphi$  aufgetragen und nicht über dem Kapillarradius  $r$ . Die Fläche unter der Porengrössenverteilung  $f_V(r(\varphi))$  ist daher nicht Eins.

Man sieht einen monotonen Anstieg der Sorptionsisotherme  $m_{w\ell}(\varphi)$ , welcher mit zunehmender Luftfeuchte grösser wird. Die Porengrössenverteilung  $f_V(\varphi)$  ist konstant. Bei sehr hoher relativer Feuchte (bzw. Porenradien  $> 25 \text{ nm}$ ) gibt es per Annahme keine Poren mehr. Die Porengrössenverteilung fällt dann stufenförmig auf Null ab. Der Wassergehalt erreicht seinen Sättigungswert und die Sorptionsisotherme wird konstant.

Als nächstes werden Porenwechselwirkungsenergie und Kondensationspotential berechnet. Die differentielle Porenwechselwirkungsenergie ergibt sich aus der inversen Sorptionsisotherme (Ab-



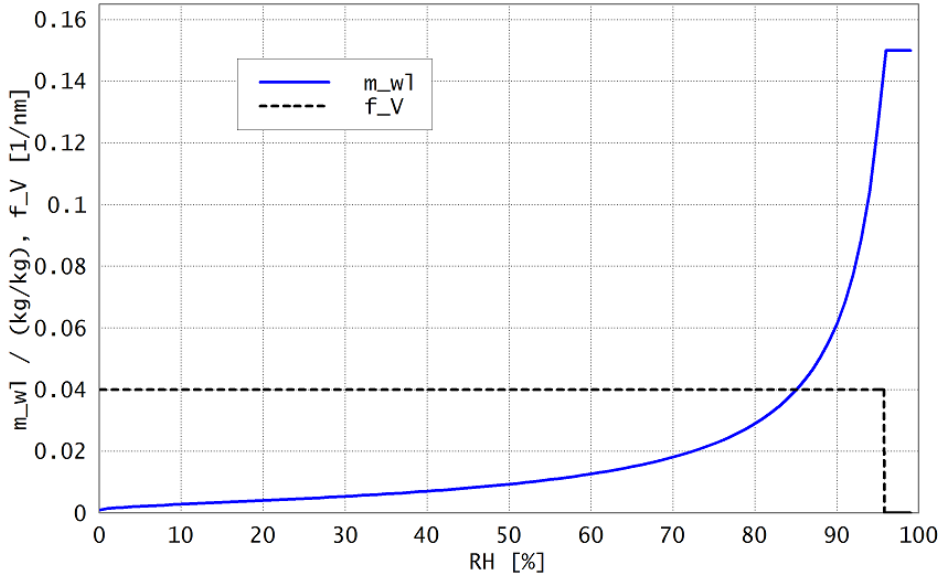


Abbildung 51. Porengrössenverteilungsfunktion  $f_V(r(\varphi))$  in  $\text{nm}^{-1}$  und zugehörige Sorptionsisotherme  $m_{wl}(\varphi)$  in  $\text{kg/kg}$  für das Material nach Beispiel 1 mit einer gleichmässigen Porengrössenverteilung. Beide Funktionen sind aufgetragen über der relativen Feuchte  $\varphi$ .

schnitt 3.1.1):

$$\begin{aligned}
 \frac{d(\Delta u_{\text{pores},\ell})}{dm_{wl}} &= R_w \cdot T \cdot \ln(\varphi(m_{wl})) \\
 &= -R_w \cdot T \cdot \frac{\rho_{wl} \cdot \theta_{\text{por}}}{\rho_{\text{REV},m}} \cdot \frac{2\sigma_{lg}}{\rho_{wl} R_w T \cdot m_{wl}} \cdot \frac{1}{25 \text{ nm}} \\
 &= -\frac{2\sigma_{lg} \cdot \theta_{\text{por}}}{\rho_{\text{REV},m}} \cdot \frac{1}{25 \text{ nm}} \cdot \frac{1}{m_{wl}}
 \end{aligned} \tag{3.89}$$

Aufintegration liefert:

$$\begin{aligned}
 \Delta u_{\text{pores},\ell}(m_{wl}) &= \int_0^{m_{wl}} \frac{d\Delta u_{\text{pores},\ell}}{dm_{wl}} \cdot dm_{wl} \\
 &= -\frac{2\sigma_{lg} \cdot \theta_{\text{por}}}{\rho_{\text{REV},m}} \cdot \frac{1}{25 \text{ nm}} \cdot (\ln(m_{wl}) - \ln(0))
 \end{aligned} \tag{3.90}$$

Der Term  $\ln(0)$  in der letzten Zeile wird unendlich gross. Dies liegt an der unendlich grossen Bindungsenergie in den unendlich kleinen Poren. Um diese Divergenz zu verhindern, sollen bei der Bindungsenergie nur Poren grösser als die Mikroporen, mit Durchmessern  $d > 2 \text{ nm}$  bzw. Radien  $r > 1 \text{ nm}$  berücksichtigt werden. Dem entspricht der folgende minimale Wassergehalt:

$$\begin{aligned}
 m_{wl0} &= f_{V,0} \cdot 1 \text{ nm} \cdot m_{wl,\text{sat}} = \frac{1 \text{ nm}}{25 \text{ nm}} \cdot m_{wl,\text{sat}} \\
 &= 0.04 \cdot m_{wl,\text{sat}}
 \end{aligned} \tag{3.91}$$

Damit ergibt sich schliesslich:

$$\Delta u_{pores,\ell}(m_{wl}) = -\frac{2\sigma_{lg} \cdot \theta_{por}}{\rho_{REV,m}} \cdot \frac{1}{25 \text{ nm}} \cdot \ln\left(\frac{m_{wl}}{0.04 \cdot m_{wl,sat}}\right) \quad (3.92)$$

Die Grafik 52 zeigt diese Funktion. Die Porenwechselwirkungsenergie startet bei Null<sup>66</sup> und

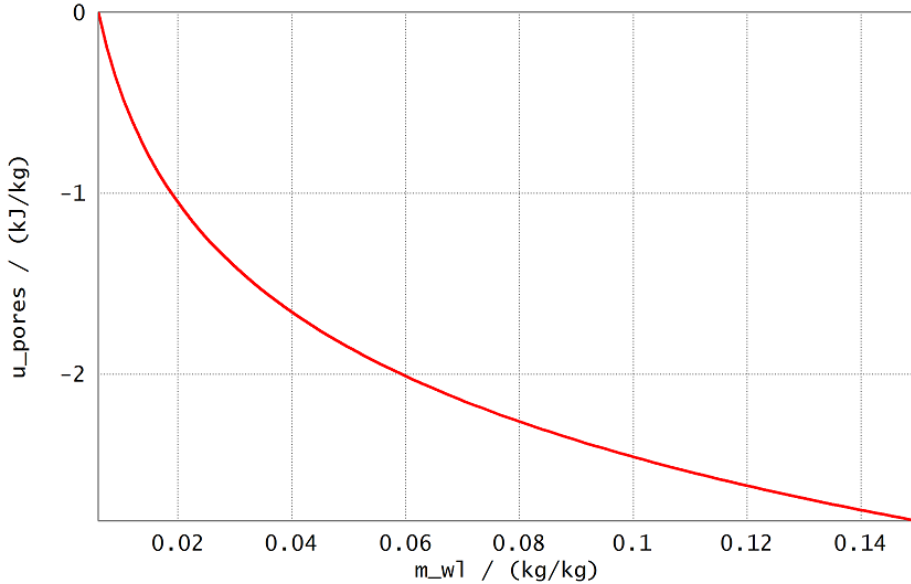


Abbildung 52. Porenwechselwirkungsenergie  $\Delta u_{pores,\ell}$  in kJ/kg in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt  $m_{wl}$  in kg/kg für das Material nach Beispiel 1 mit einer gleichmässigen Porengrössenverteilung.

nimmt dann zunehmend negativere Werte an, weil es ja eine Bindungsenergie ist. Der steile Abfall am Anfang entspricht der hohen Bindungsenergie  $d(\Delta u_{pores,\ell})/dm_{wl}$  in den kleinen Poren. Bei grösserem Feuchtegehalt ist der Abfall flacher, entsprechend einer betragsmässig geringeren Bindungsenergie in den grossen Poren.

Mit Gl. (2.243) aus Abschnitt 2.4.3 wird wieder das thermodynamische Kondensationspotential berechnet:

$$\Phi_{TD,\ell}(m_{wl}, \varphi) = M_m \cdot \Delta u_{pores,\ell}(m_{wl}) - R_w \cdot T_0 \cdot \ln(\varphi) \cdot M_m \cdot m_{wl} \quad (3.93)$$

Abbildung 53 zeigt das Kondensationspotential für unterschiedliche Werte der relativen Luftfeuchte. Zur besseren Sichtbarkeit der Minima ist die x-Achse logarithmisch. Die Einheit  $\log[\text{kg/kg}]$  ist wie folgt definiert:<sup>67</sup>

$$m_{wl} [\log(\text{kg/kg})] = -1 \quad \Leftrightarrow \quad m_{wl} = 10^{-1} \text{ kg/kg} = 0.1 \text{ kg/kg} \quad (3.94)$$

<sup>66</sup> Dies gilt, wenn der minimale Feuchtegehalt mit  $0.04 \cdot m_{wl,sat}$  angenommen wird. Wie zuvor im Text beschrieben, soll für die angenommene Porengrössenverteilung  $f_V$  der Feuchtegehalt in den Mikroporen für die Energieberechnung nicht mitgerechnet werden.

<sup>67</sup> Einheiten sind fast immer durch Division definiert:  $m_{wl}[\text{kg/kg}] = m_{wl}/(\text{kg/kg})$ . Dies ist bei der Logarithmusdefinition nicht der Fall.

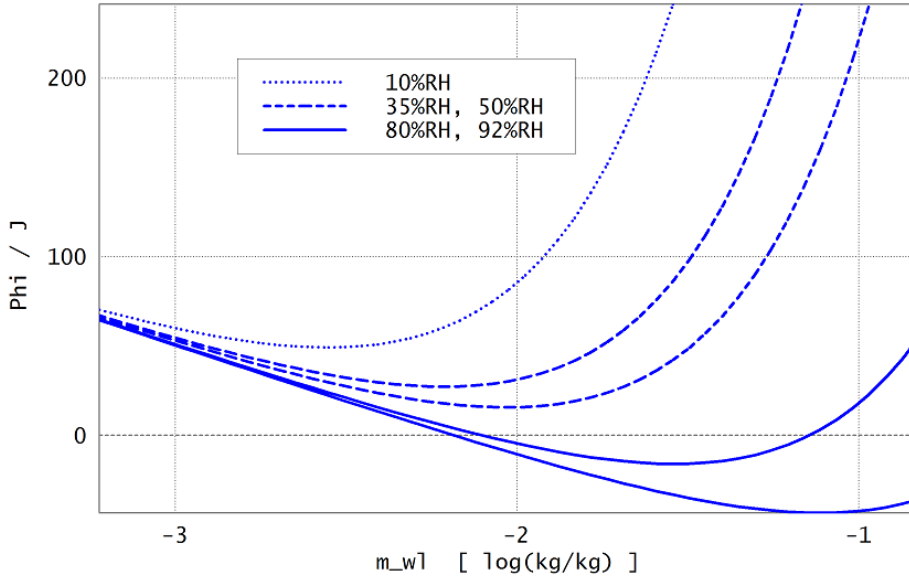


Abbildung 53. Thermodynamisches Kondensationspotential  $\Phi_{TD,\ell}$  in Joule in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt  $m_{wl}$  in  $\log(kg/kg)$  bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchten  $\varphi$  für das Material nach Beispiel 1 mit einer gleichmässigen Porengrössenverteilung. Die x-Achse ist logarithmisch.

Das thermodynamische Kondensationspotential hat für jede Luftfeuchte  $\varphi$  ein einzelnes Minimum, welches einem Gleichgewichtsfeuchtegehalt  $m_{wl,eq}(\varphi)$  entspricht. Wie man der Abbildung 53 entnimmt, verschieben sich die Potentialminima mit zunehmender relativer Luftfeuchte zu grösseren Feuchtegehalten. Im nichthysteretischen Fall befindet sich das System stets im Gleichgewichtszustand. Somit erhält man also aus den Minima des Kondensationspotentials die nichthysteretische Sorptionsisotherme:  $m_{wl}(\varphi) = m_{wl,eq}(\varphi)$ .

Beispiel 2:

Als weiteres Beispiel soll ein Material betrachtet werden, welches eine Porengrössenverteilung  $f_V$  in Form einer Gauss'schen Glockenkurve mit deutlich ausgeprägtem Maximum besitzt. Die Poren haben jetzt also eine charakteristische Grösse. Diese Verteilung (bereits normiert auf ein Integral von Eins) ist gegeben durch (Bronstein et al., 1995, S.632):

$$f_V(\log r) \equiv \frac{1}{V_{por}} \cdot \frac{dV(\log r)}{d(\log r)} = \frac{1}{\delta_{\log r} \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(\log r - \log r_0)^2}{2\delta_{\log r}^2}} \quad (3.95)$$

Die Funktion soll diesmal nicht das Porenvolumen  $dV$  pro Radiusintervall  $dr$  angeben, sondern pro logarithmischem Radiusintervall  $d(\log r)$ ; die Laufvariable ist der Zehnerlogarithmus des Porenradius in Metern.<sup>68</sup>

$$\log r \equiv \log_{10}(r[m]) \quad (3.96)$$

In der Porengrössenverteilung wird der mittlere Radius  $r_0$  bzw.  $\log r_0$  entsprechend einer Mesopore

<sup>68</sup> Genauere Ausführungen zu  $\log r$  finden sich später in Abschnitt 5.1.2.

gewählt:

$$\begin{aligned} r_0 &\equiv 5 \text{ nm} \\ \log r_0 &= \log_{10} (5 \cdot 10^{-9}) = -8.301 \end{aligned} \quad (3.97)$$

Es wird nur eine kleine Standardabweichung  $\delta r$  bzw.  $\delta \log r$  angenommen:

$$\begin{aligned} \delta_{\log r} &= 0.04 \\ \delta r &= r \cdot \delta_{\log r} = 5 \text{ nm} \times 0.04 = 0.2 \text{ nm} \end{aligned} \quad (3.98)$$

Alle übrigen Materialparameter werden gewählt wie in Beispiel 1.

Aus der Porenvolumenverteilung lässt sich wieder die Sorptionsisotherme berechnen (Anhang A.1.10.6):

$$\begin{aligned} m_{w\ell}(\varphi) &= m_{w\ell, \text{sat}} \cdot \frac{1}{2} \cdot \left[ \operatorname{erf} \left( \frac{\log r(\varphi) - \log r_0}{\sqrt{2} \cdot \delta_{\log r}} \right) + 1 \right] \\ \left| \operatorname{erf}(x) \right. &\equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^x e^{-t^2} \cdot dt \end{aligned} \quad (3.99)$$

$\operatorname{erf}$  („error function“) ist dabei die Gauss'sche Fehlerfunktion. Eine noch einfachere Schreibweise ergibt sich mit dem Gauss'schen Fehlerintegral, bei Grothmann (2010) als *normaldis* bezeichnet:<sup>69</sup>

$$\begin{aligned} m_{w\ell}(\varphi) &= m_{w\ell, \text{sat}} \cdot \operatorname{normaldis} \left( \frac{\log r(\varphi) - \log r_0}{\delta_{\log r}} \right) \\ \left| \operatorname{normaldis}(x) \right. &\equiv \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \int_{-\infty}^x e^{-\frac{t^2}{2}} \cdot dt = \frac{1}{2} \cdot \left( \operatorname{erf} \left( x/\sqrt{2} \right) + 1 \right) \end{aligned} \quad (3.100)$$

Der logarithmische Porenradius  $\log r(\varphi)$  ist gegeben durch

$$\log r(\varphi) = \log_{10} \left( -\frac{2\sigma_{\ell g}}{\rho_{w\ell} R_w T \cdot \ln(\varphi)} \cdot \frac{1}{m} \right) \quad (3.101)$$

Die Porengrößenverteilung  $f_V(\log r(\varphi))$  und die Sorptionsisotherme  $m_{w\ell}(\varphi)$  sind in Abbildung 54 gezeigt.

Im System befinden sich nur Poren, deren Radius  $r_0 = 5 \text{ nm}$  mehr oder weniger einer relativen Feuchte von  $\varphi \approx 80\%$  entspricht.<sup>70</sup> Bei dieser relativen Feuchte füllen sich die Poren schlagartig mit Wasser. Die Sorptionsisotherme  $m_{w\ell}(\varphi)$  ist daher eine Stufenfunktion.

Für die Berechnung der Porenwechselwirkungsenergie wird die Umkehrfunktion der Sorptionsisotherme  $\varphi(m_{w\ell})$  benötigt. Diese ergibt sich nach einfacher Umformung zu:

$$\begin{aligned} \varphi(m_{w\ell}) &= \varphi(\log r(m_{w\ell})) \\ \left| \varphi(\log r) \right. &= \exp \left( -\frac{2\sigma_{\ell g}}{\rho_{w\ell} R_w T \cdot 10^{\log r} \cdot m} \right) \\ \log r(m_{w\ell}) &= \delta_{\log r} \cdot \operatorname{invnormaldis} \left( \frac{m_{w\ell}}{m_{w\ell, \text{sat}}} \right) + \log r_0 \end{aligned} \quad (3.102)$$

<sup>69</sup> Die Nomenklatur ist in der Literatur nicht eindeutig; nach Bronstein et al. (1995, S.633) werden *erf*, *normaldis* und ähnliche Funktionen allgemein als Gauss'sche Fehlerintegrale bezeichnet. Daher muss auf die jeweils vorliegende Definition geachtet werden.

<sup>70</sup> Dies ist konsistent mit der Kelvin-Beziehung zwischen Porenradius und relativer Luftfeuchte, Abschnitt 3.1.2.3.

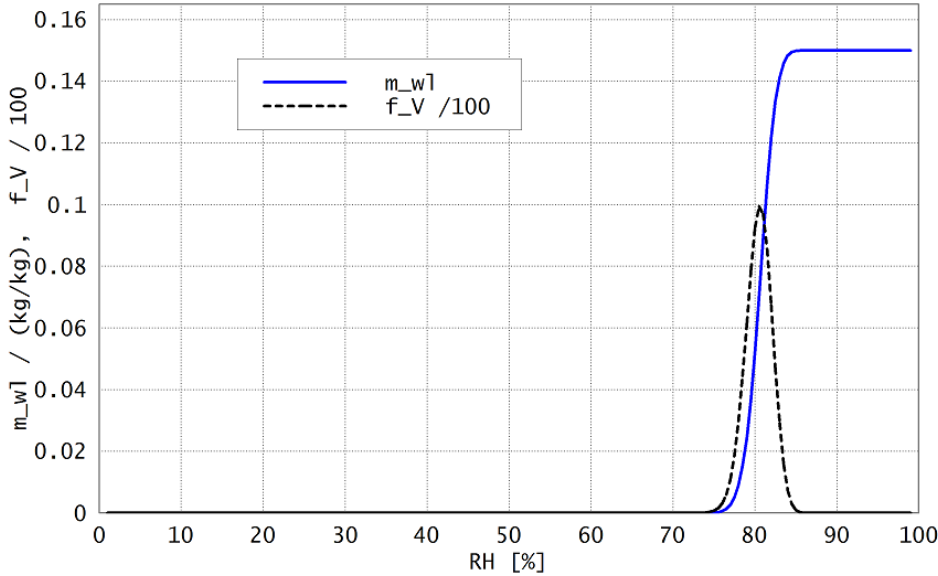


Abbildung 54. Porengrößenverteilungsfunktion  $f_V(\log r(\varphi))$  und zugehörige Sorptionsisotherme  $m_{wl}(\varphi)$  in kg/kg für das Material nach Beispiel 2 mit einer peakförmigen Porengrößenverteilung (schmale Gauss-Glockenkurve). Beide Funktionen sind aufgetragen über der relativen Feuchte  $\varphi$  in %.

*invnormaldis* ist die Umkehrfunktion zu *normaldis*. Durch numerische Integration von  $\varphi(m_{wl})$  kann man die Porenwechselwirkungsenergie erhalten (Abschnitt 3.3.1).

Eine Kontrolle ist möglich mit der vereinfachenden Annahme, dass alle Poren in etwa gleich gross sind, d.h.  $\delta r \ll r_0$  und demzufolge die gleiche Bindungsenergie haben. Dann ergibt sich (siehe Anhang A.1.10.6) eine lineare Funktion der Form

$$\Delta u_{pores,linear,\ell}(m_{wl}) = -\frac{\sigma_{\ell g} \cdot 2}{r_0 \cdot \rho_{wl}} \cdot m_{wl} \quad (3.103)$$

Die genaue Funktion und die lineare Näherung sind in Abbildung 55 dargestellt. Bei dem scharfen Peak der Porengrößenverteilung ( $\delta r \ll r_0$ ) ist die Porenwechselwirkung offensichtlich in sehr guter Näherung linear. Die Steigung der Geraden ist die differentielle Bindungsenergie  $d(\Delta u_{pores,\ell})/dm_{wl}$ .

Mit der gleichen Formeln wie beim vorangegangenen Beispiel lässt sich nun das thermodynamische Kondensationspotential berechnen. In der Abbildung 56 ist es für unterschiedliche relative Feuchten zu sehen. Wenn die Bindungsenergie nahezu linear verläuft, dann ist auch das Kondensationspotential nahezu linear. Man sieht wiederum, dass in einem nichthysteretischen System das Kondensationspotential genau ein Minimum hat: Für relative Feuchten  $\varphi < 80\%$  liegt es auf der linken Seite der beim Feuchtegehalt  $m_{wl} = 0$ . Für relative Feuchten  $\varphi > 80\%$  liegt es auf der rechten Seite bei  $m_{wl} = m_{wl,sat}$ . Dies entspricht genau der zuvor dargestellten Sorptionsisotherme: Bei relativen Feuchten  $< 80\%$  sind die Poren noch leer, bei Feuchten  $> 80\%$  sind sie wassergesättigt.

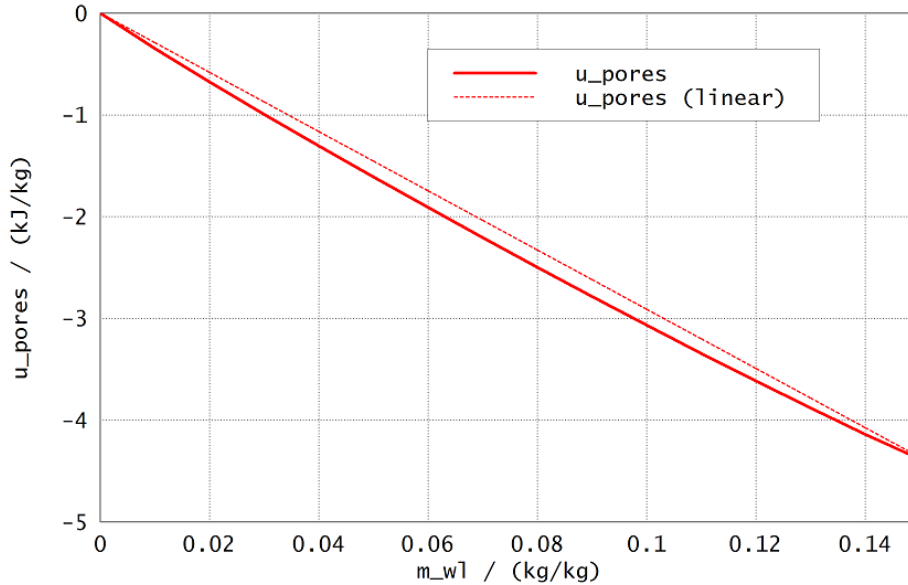


Abbildung 55. Porenwechselwirkungsenergie  $\Delta u_{pores,\ell}$  in kJ/kg in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt  $m_{wl}$  in kg/kg für das im Text beschriebene Beispielmaterial mit einer peakförmigen Porengrößenverteilung (sehr schmale Gauss'sche Glockenkurve). Dargestellt ist sowohl die genaue Funktion, als auch die einfache lineare Näherung

### 3.3.3. Mikroporensorption nach Dubinin-Radushkevitch bzw. Dubinin-Asthakov

Nachfolgend soll die Porenwechselwirkungsenergie für die Mikroporen - Sorptionsisotherme nach Dubinin-Radushkevitch bzw. Dubinin-Asthakov bestimmt werden. Die Sorptionsisotherme ist gegeben durch (s. Abschnitt 3.1.3):

$$\frac{\theta_\ell}{\theta_{por}} = \exp \left( - \left( \frac{A}{E_0 \cdot \beta} \right)^n \right) \quad (3.104)$$

$$|A = -RT \cdot \ln(\varphi)$$

$A$  ist das sogenannte Adsorptionspotential und  $n$  ist ein Fitparameter. Für den festen Wert  $n = 2$  spricht man von der Dubinin-Radushkevitch-Gleichung. Es wurde ebenfalls in Abschnitt 3.1.3 beschrieben, dass der Term  $E_0 \cdot \beta$  mit der durchschnittlichen Bindungsenergie in der Mikropore im Zusammenhang steht.

Mit Hilfe des allgemeinen Zusammenhangs zwischen Porenwechselwirkungsenergie und Sorptionsisotherme nach Gl.(3.66) kann das Adsorptionspotential  $A$  wie folgt umgeformt werden:

$$\begin{aligned} A &= -R \cdot T \cdot \ln(\varphi) \\ &= -M_{mol,w} \cdot R_w \cdot T \cdot \ln(\varphi) \\ &= -M_{mol,w} \cdot d \left( \Delta u_{pores,\ell} \right) / dm_{wl} \end{aligned} \quad (3.105)$$

Unter Verwendung dieser Beziehung und unter Beschränkung auf den Fall der Dubinin-Radushkevitch-Gleichung mit  $n = 2$  lässt sich die Porenwechselwirkungsenergiefunktion berechnen (siehe An-

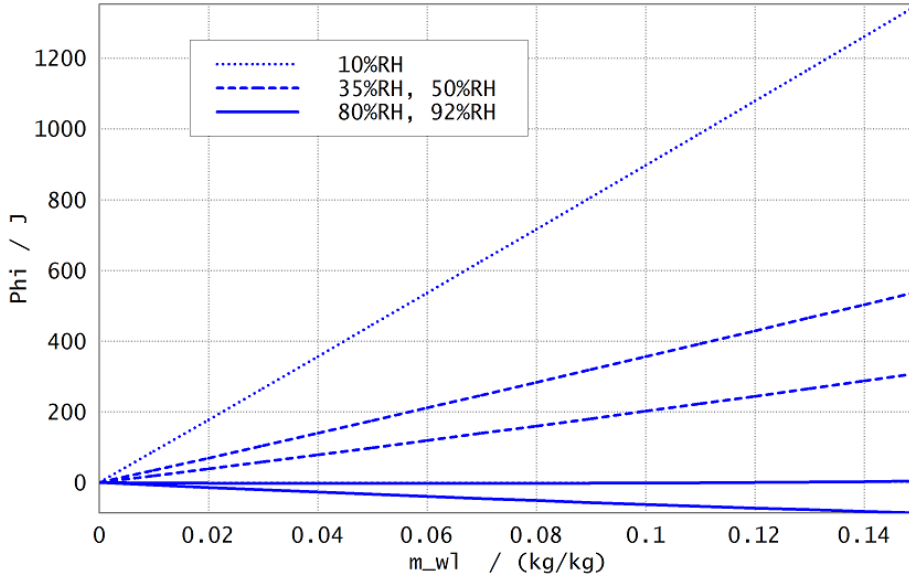


Abbildung 56. Thermodynamisches Kondensationspotential  $\Phi_{TD}$  in Joule in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt  $m_{wl}$  in kg/kg bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchten  $\varphi$  für ein Material mit peakförmiger Porengrößenverteilung

hang A.1.10.7). Sie ergibt sich aus einem materialabhängigen konstanten Vorfaktor und einem dahinter stehenden Integralterm, welcher von den Materialeigenschaften vollständig unabhängig ist:

$$\Delta u_{pores,\ell}(\theta_{wl/por}) = \frac{E_0 \cdot \beta}{M_{mol,w}} \cdot \frac{\rho_{wl} \cdot \theta_{por}}{\rho_{REV,m}} \cdot \Delta u_{pores,norm,\ell}(\theta_{wl/por}) \quad (3.106)$$

$$\Delta u_{pores,norm,\ell}(\theta_{wl/por}) \equiv \int_0^{\theta_{wl/por}(m_{wl})} -\sqrt{-\ln(\theta_{wl/por}')} \cdot d\theta_{wl/por}'$$

Die Laufvariable in dem Integral ist wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} \theta_{wl/por} &= \theta_{wl} / \theta_{por} \\ &= (V_{wl} / V_{REV}) / (V_{por} / V_{REV}) \\ &= V_{wl} / V_{por} \end{aligned} \quad (3.107)$$

Dies ist die Volumensättigung; sie kann zwischen 0 (trockenes Material mit  $V_\ell = 0$ ) und 1 (vollständig wassergesättigtes Material mit  $V_\ell = V_{por}$ ) liegen. Falls die Dichte  $\rho_{wl}$  konstant ist, erhält man trivialerweise:

$$\begin{aligned} \theta_{wl/por} &= (V_{wl} \cdot \rho_{wl} / M_m) / (V_{por} \cdot \rho_{wl} / M_m) \\ &= m_{wl} / m_{wl,sat} \end{aligned} \quad (3.108)$$

Der Verlauf der normierten Porenwechselwirkungsenergie  $\Delta u_{pores,norm,\ell}$  ist in Grafik 57 dargestellt. Die Porenwechselwirkungsenergie ist wieder eine negative Bindungsenergie. Sie fällt - wie im



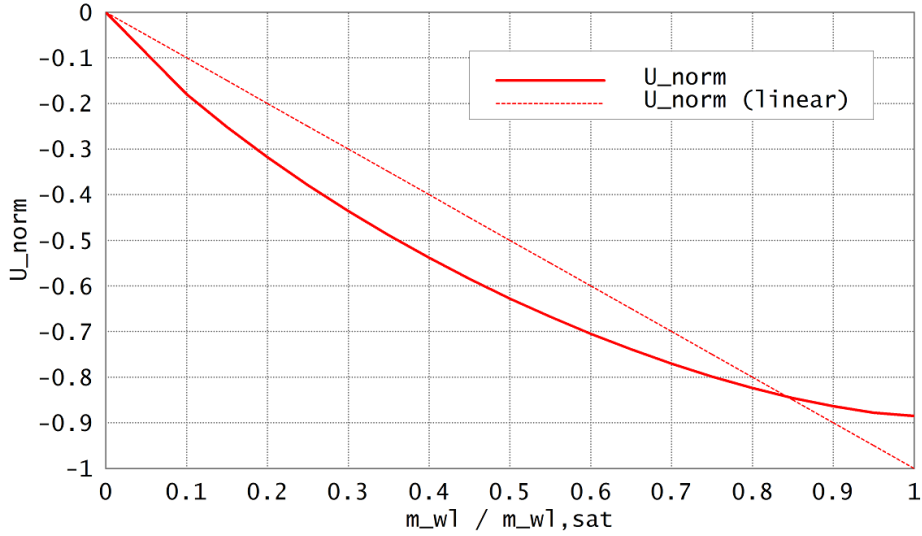


Abbildung 57. Normierte Porenwechselwirkungsenergie  $\Delta u_{pores,norm,\ell}$  sowie eine Vergleichsgerade in Abhängigkeit von der Sättigung  $\theta_{wl,por} = m_{wl}/m_{wl,sat}$ . Mikroporöses Material nach dem Dubinin-Radushkevitch-Modell.

nichthysteretischen Fall üblich - anfangs etwas steiler und später etwas flacher ab. Man sieht jedoch, dass die Funktion nicht sehr stark von einer Geraden mit konstanter Steigung abweicht. Wäre die Steigung wirklich konstant, dann würde nur genau ein Mikroporentyp vorliegen oder anders gesagt, alle Wassermoleküle wären mit der gleichen Bindungsenergie gebunden. In der Tat wird, wie in Abschnitt A.1.10.7 dargestellt, per Modellannahme beim Dubinin-Radushkevitch-Modell das gesamte Wasser in einer Klasse gleichartiger Mikroporen gespeichert.

Es soll im Folgenden die Bindungsenergie durch die Gerade angenähert werden. Aus der Grafik liest man ab:

$$\Delta u_{pores,norm,\ell} \approx -m_{wl}/m_{wl,sat} \quad (3.109)$$

Einschliesslich des materialabhängigen Vorfaktors erhält man durch triviale Umformungen:

$$\begin{aligned} \Delta u_{pores,\ell}(m_{wl}) &\approx -\frac{E_0 \cdot \beta}{M_{mol,w}} \cdot \frac{\rho_{wl} \cdot \theta_{por}}{\rho_{REV,m}} \cdot \frac{m_{wl}}{m_{wl,sat}} \\ &= -\frac{E_0 \cdot \beta}{M_{mol,w}} \cdot m_{wl} \end{aligned} \quad (3.110)$$

Unter Verwendung von

$$\begin{aligned} \Delta U_{pores,\ell} &= \Delta u_{pores,\ell} \cdot M_m; \\ M_{wl} &= m_{wl} \cdot M_m \\ N_{wl} &= M_{wl}/M_{mol,w} \end{aligned} \quad (3.111)$$

ergibt eine weitere triviale Umformung schliesslich:

$$\frac{\Delta U_{pores,\ell}}{N_{wl}} \approx -E_0 \cdot \beta \quad (3.112)$$

$N_{wl}$  ist die molare Teilchenzahl der kondensierten bzw. in den Mikroporen gebundenen Wasserteilchen. Der Term  $E_0 \cdot \beta$  ist also die Bindungsenergie pro Mol Wasserteilchen, wie auch in der Literatur beschrieben (Abschnitt 3.1.3.2).

Zusammengefasst wurde also über die Berechnung der Porenwechselwirkungsenergie bewiesen, dass bei der Mikroporensorption nach Dubinin-Radushkevitch Poren mit in etwa gleichartig gebundenen Wassermolekülen angenommen werden. Die Bindungsenergie pro Mol Kondensatteilchen ist durch den Term  $E_0 \cdot \beta$  gegeben.

Auf eine Darstellung des thermodynamischen Kondensationspotentials soll verzichtet werden; bei einheitlicher Bindungsenergie für alle sorbierten Moleküle sieht es genau so aus, wie bei der Kapillarkondensation mit peakförmiger Porengrößenverteilung (Abschnitt 3.3.2.2, Beispiel 2.)

#### 3.3.4. Oberflächensorption nach dem BET Modell

Es soll nun die Porenwechselwirkungsenergie für das BET-Oberflächensorptionsmodell (Abschnitt 3.1.2.1) hergeleitet und betrachtet werden.

Ausgangspunkt ist die Gleichung für BET-Sorptionsschichtdicke  $t(\varphi)$  für einen Wasserfilm auf einem typischen hydrophilen Material:

$$t(\varphi) = t_{mono} \cdot \frac{1}{1 - \varphi} \cdot \left( \frac{C \cdot \varphi \cdot (1 - \varphi)^{-1}}{1 + C \cdot \varphi \cdot (1 - \varphi)^{-1}} \right) \quad (3.113)$$

mit

$$\begin{aligned} t_{mono} &= 0.3 \text{ nm} \\ C &= 100 \end{aligned} \quad (3.114)$$

Um von der Sorptionsschichtdicke zur Sorptionsisotherme zu gelangen, muss mit der inneren Oberfläche des Materials  $A_s$  multipliziert werden. Man gelangt dann zum sorbierten Volumen  $V_\ell$ :

$$V_\ell = A_s \cdot t(\varphi) \quad (3.115)$$

und schliesslich zum Feuchtegehalt  $m_{wl}$ :

$$\begin{aligned} m_{wl} &\equiv M_{wl} / M_m \\ &= V_\ell \cdot \rho_{wl} / M_m \\ &= A_s \cdot t(\varphi) \cdot \rho_{wl} / M_m \\ &\equiv a_s \cdot \rho_{wl} \cdot t(\varphi) \end{aligned} \quad (3.116)$$

Dabei wurde die massenspezifische innere Oberfläche definiert (innere Materialoberfläche / Trockenmasse des Materials):

$$a_s = A_s / M_m \quad (3.117)$$

Einsetzen von  $t(\varphi)$  liefert schliesslich die Sorptionsisotherme  $m_{wl}(\varphi)$ :

$$m_{wl}(\varphi) = m_{wl,mono} \cdot \frac{1}{1 - \varphi} \cdot \left( \frac{C \cdot \varphi \cdot (1 - \varphi)^{-1}}{1 + C \cdot \varphi \cdot (1 - \varphi)^{-1}} \right) \quad (3.118)$$

mit dem Feuchtegehalt, welcher einer Monolage entspricht:

$$m_{wl,mono} = a_s \cdot \rho_{wl} \cdot t_{mono} \quad (3.119)$$

Um den Parameter  $a_s$  für ein Beispielmateriale zu ermitteln, kann man z.B. annehmen, dass das Material Zylinderporen einheitlicher Grösse mit einem Radius  $r$  enthält. Dann berechnet man:

$$\begin{aligned}
 V_{por} &= \pi \cdot r^2 \cdot L \\
 A_s &= 2 \cdot \pi \cdot r \cdot L = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot V_{por} / \pi r^2 \\
 &= 2 \cdot V_{por} / r \\
 a_s &\equiv A_s / M_m = 2 \cdot V_{por} / (r \cdot M_m) \\
 &= (2/r) \cdot (\theta_{por} / \rho_{REV,m})
 \end{aligned} \tag{3.120}$$

Der Feuchtegehalt einer Monolage ist dann schliesslich:

$$m_{wl,mono} = \frac{2}{r} \cdot \frac{\theta_{por}}{\rho_{REV,m}} \cdot \rho_{wl} \cdot t_{mono} \tag{3.121}$$

Die Sorptionsisotherme  $m_{wl}(\varphi)$  soll nun wieder in die Porenwechselwirkungsenergie umgerechnet werden. Dazu ist zunächst die inverse Sorptionsisotherme  $\varphi(m_{wl})$  zu bestimmen. Es ergibt sich ein etwas länglicher Ausdruck:

$$\begin{aligned}
 \varphi(m_{wl}) &= -\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{1-C} \cdot \left( -2 + C \cdot \left( 1 - \frac{m_{wl,mono}}{m_{wl}} \right) \right) \\
 &\quad + \sqrt{\frac{1}{4} \cdot \left( \frac{1}{1-C} \right)^2 \cdot \left( -2 + C \cdot \left( 1 - \frac{m_{wl,mono}}{m_{wl}} \right) \right)^2 + \frac{1}{C-1}}
 \end{aligned} \tag{3.122}$$

Die Porenwechselwirkungsenergie ergibt wie üblich sich durch Integration dieser Funktion nach Gl.(3.67):

$$\Delta u_{pores,\ell}(m_{wl}) = \int_0^{m_{wl}} R_w \cdot T \cdot \ln(\varphi(m_{wl}')) \cdot dm_{wl}' \tag{3.123}$$

Bei dem komplexen Ausdruck für  $\varphi(m_{wl})$  erfolgt die Integration numerisch mit dem Programm von Grothmann (2010). Das Kondensationspotential wird ebenfalls wie üblich aus Gl.(2.242) berechnet:

$$\Phi_{TD,\ell}(m_{wl}, \varphi) = M_m \cdot \Delta u_{pores,\ell}(m_{wl}) - R_w \cdot T \cdot \ln(\varphi) \cdot M_m \cdot m_{wl} \tag{3.124}$$

Es werden folgende konkrete Parameter für die Materialeigenschaften angenommen:

$$\begin{aligned}
 \theta_{por} &= 0.3 \text{ m}^3/\text{m}^3 \\
 \rho_{REV,m} &= 2000 \text{ kg}/\text{m}^3 \\
 V_{REV} &= 4 \times 4 \times 1 \text{ cm}^3 \\
 r &= 100 \text{ nm}
 \end{aligned} \tag{3.125}$$

Wie oben dargestellt, soll das Material diesmal aus Zylinderporen bestehen. Deren Radius wird mit  $r = 100 \text{ nm}$  so gross gewählt, dass es bei hygroskopischer relativer Feuchte nicht zu Kapillarkondensation kommt. Für den Feuchtegehalt bei einer Monolage berechnet man:

$$m_{wl,mono} = 9 \times 10^{-4} \text{ kg}/\text{kg} \tag{3.126}$$

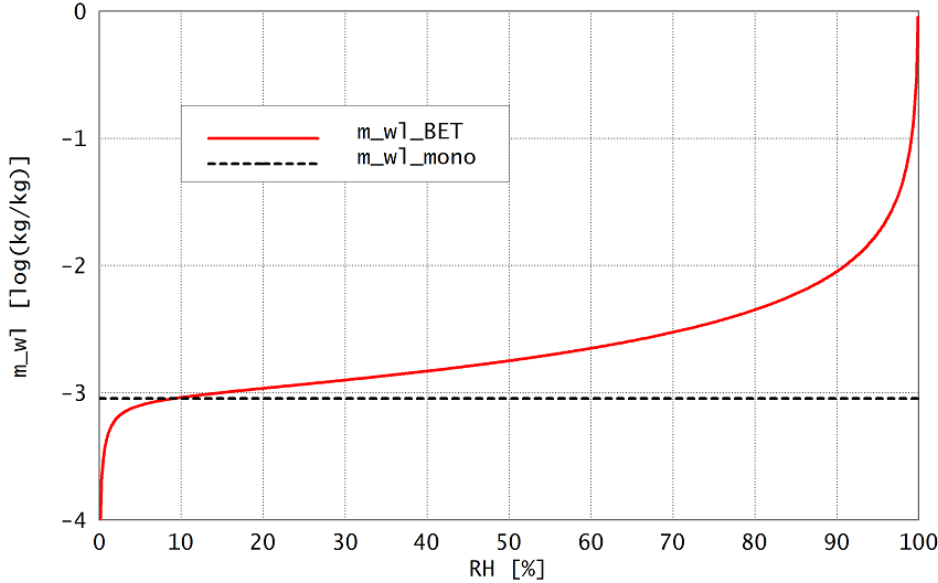


Abbildung 58. Feuchtegehalt  $m_{wl}$  in  $\log(\text{kg/kg})$  in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte in % nach dem BET-Modell für das im Text beschriebene Beispielmaterial mit BET-Parameter  $C = 100$ . Die y-Achse ist logarithmisch. Zum Vergleich ist Feuchtegehalt  $m_{wl,mono}$  dargestellt, welcher einer Monolage Wasser entspricht.

Nachdem die allgemeinen Gleichungen des BET-Modells und die Parameter für das Beispielmaterial spezifiziert sind, sollen die sich ergebenden Kurven: Sorptionsisotherme, Porenwechselwirkungsenergie und Kondensationspotential dargestellt werden.

In der Sorptionsisotherme, Abbildung 58, wurde der Feuchtegehalt  $m_{wl}$  logarithmisch aufgetragen, um das Sorptionsverhalten bei sehr kleiner Feuchte genauer darzustellen. Wie man sieht, wird bei einer BET-Konstante von  $C = 100$  bereits bei sehr kleiner relativer Feuchte  $\varphi = 10\%$  eine Feuchtemenge entsprechend einer Monolage adsorbiert. Danach steigt die adsorbierte Feuchtemenge langsamer an.

Aus der numerischen Integration erhält man die Porenwechselwirkungsenergiefunktion, Abbildung 59. Die Porenwechselwirkungsenergie nimmt anfangs bei einem sehr geringen Feuchtegehalt, der wenigen Monolagen entspricht, stark ab und erreicht schliesslich einen mehr oder weniger konstanten Wert. Bei der Oberflächenadsorption wird das Wasser in der ersten Schicht an der hydrophilen Materialoberfläche gebunden, die nachfolgenden Schichten verhalten sich fast wie eine freie Flüssigkeit mit sehr geringer Porenwechselwirkung  $d(\Delta u_{pores,wl})/dm_{wl}$ .

Die Grafik 60 zeigt nochmals die Porenwechselwirkungsenergiefunktion, diesmal ist jedoch die x-Achse wieder im logarithmischen Massstab, um das Verhalten bei kleinen Feuchtegehalten genauer zu erkennen. Man sieht, dass die Porenwechselwirkungsenergie bei Erreichen des Feuchtegehaltes einer Monolage  $m_{wl} = m_{wl,mono}$  noch lange nicht ihren Minimalwert erreicht hat. Dies liegt daran, dass, wie in Abschnitt 3.1.2.2 dargestellt, im BET-Modell jeder Platz an der Festkörperoberfläche unabhängig von den benachbarten Plätzen mit Wassermolekülen bedeckt wird. Es bildet sich kein durchgehender Flüssigfilm einheitlicher Dicke und selbst bei einem Feuchtegehalt, welcher mehreren Monolagen entspricht, gibt es immer noch freie Stellen auf der Oberfläche mit entsprechender Porenwechselwirkung. Wie ebenfalls in Abschnitt 3.1.2.2 dargestellt, ist die durch das BET-Modell vorhergesagte Oberflächenadsorption bei grösserer relativer Luftfeuchte zu hoch. Aus der hier gegebenen Darstellung der Porenwechselwirkungsenergie kann man interpretieren,

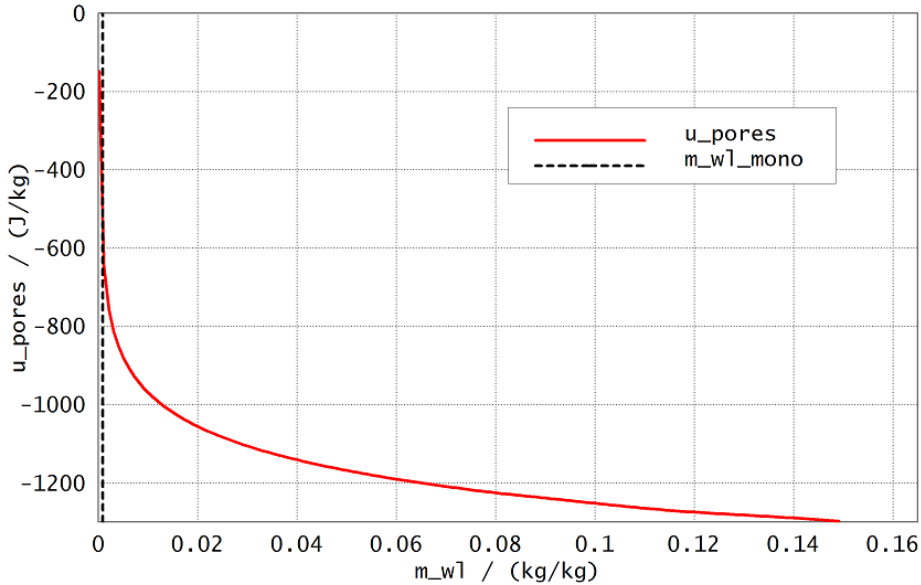


Abbildung 59. Porenwechselwirkungsenergie  $\Delta u_{pores, wl}$  in J/kg in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt  $m_{wl}$  in kg/kg nach dem BET-Modell mit BET-Parameter  $C = 100$ . Die vertikale Linie (ganz links) entspricht dem Feuchtegehalt  $m_{wl, mono}$  einer Monolage

dass für grössere Feuchtegehalte ein zu steiler Abfall der Porenwechselwirkungsenergie erfolgt, welcher zu der Überschätzung der Oberflächenadsorption führt. Dies wird auch aus dem Vergleich mit dem nachfolgend betrachteten Oberflächenabsorptionsmodell nach Adolphs (1994, 1996) noch einmal deutlich werden.

Abschliessend wird in Abbildung 61 wieder das thermodynamische Kondensationspotential dargestellt. Man sieht eindeutige Minima  $m_{wl, equilibrium}$ , welche sich für grössere relative Luftfeuchten zu höheren Feuchtegehalten verschieben, wodurch sich die nichthysteretische Gleichgewichts-Sorptionsisotherme  $m_{wl}(\varphi)$  ergibt.

### 3.3.5. Oberflächenabsorption nach dem Modell von Adolphs

Im Literaturüberblick (Abschnitt 3.1.2.1) wurde das Modell von Adolphs (1994, 1996) dargestellt. Nach diesem ergab sich die folgende Sorptionsisotherme:

$$N_{wl} = -N_{wl, mono} \cdot \ln \left( \frac{RT \cdot \ln(\varphi)}{\Delta\mu_0} \right) \quad (3.127)$$

Hieraus lässt sich sehr schnell die inverse Sorptionsisotherme  $\varphi(m_{wl})$  bzw. deren Logarithmus bilden:

$$\begin{aligned} \ln(\varphi(m_{wl})) &= \frac{\Delta\mu_0}{RT} \cdot \exp \left( -\frac{N_{wl}}{N_{wl, mono}} \right) \\ &= \frac{\Delta\mu_0}{RT} \cdot \exp \left( -\frac{m_{wl}}{m_{wl, mono}} \right) \end{aligned} \quad (3.128)$$

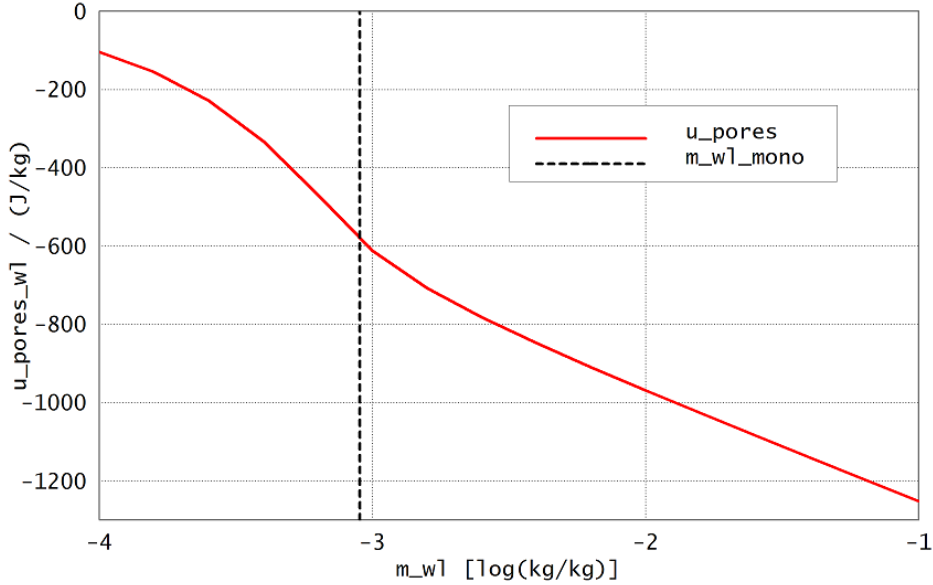


Abbildung 60. Porenwechselwirkungsenergie  $\Delta u_{pores, wl}$  in J/kg Abhängigkeit vom Feuchtegehalt  $m_{wl}$  in log(kg/kg) nach dem BET-Modell mit dem Parameter  $C = 100$ . Die vertikale Linie entspricht dem Feuchtegehalt  $m_{wl, mono}$  einer Monolage. Die x-Achse ist logarithmisch aufgetragen.

Die Porenwechselwirkungsenergie kann nun wie üblich durch Integration der inversen Sorptionsisotherme berechnet werden. Das geht diesmal wieder analytisch:

$$\begin{aligned}
 \Delta u_{pores, \ell}(m_{wl}) &= \int_0^{m_{wl}} R_w \cdot T \cdot \ln(\varphi(m_{wl}')) \cdot dm_{wl}' \\
 &= \int_0^{m_{wl}} \frac{R_w \cdot T \cdot \Delta \mu_0}{RT} \cdot \exp\left(-\frac{m_{wl}'}{m_{wl, mono}}\right) \cdot dm_{wl}' \\
 &= \frac{\Delta \mu_0}{M_{mol, w}} \cdot \left[-m_{wl, mono} \cdot \exp\left(-\frac{m_{wl}'}{m_{wl, mono}}\right)\right]_0^{m_{wl}} \\
 &= -\frac{N_{wl, mono}}{M_m} \cdot \Delta \mu_0 \cdot \left(\exp\left(-\frac{m_{wl}}{m_{wl, mono}}\right) - 1\right)
 \end{aligned} \tag{3.129}$$

Dies ist eine exponentiell abklingende Funktion, mit den Grenzwerten:

$$\begin{aligned}
 \Delta u_{pores, \ell}(m_{wl} = 0) &= 0 \\
 \Delta u_{pores, \ell}(m_{wl} \rightarrow \infty) &= N_{wl, mono} \cdot M_m^{-1} \cdot \Delta \mu_0
 \end{aligned} \tag{3.130}$$

Der Grenzwert für  $m_{wl} \rightarrow \infty$  kann auch in anschaulicherer Weise ausgedrückt werden: Für einen dicken Wasserfilm auf der Festkörperoberfläche muss die Porenwechselwirkungsenergie gegeben sein durch die beiden Oberflächenspannungen der Grenzflächen fest-flüssig und flüssig-gasförmig:

$$\Delta u_{pores, \ell}(m_{wl} \rightarrow \infty) = \frac{1}{M_m} \cdot A_s \cdot (\sigma_{\ell s} + \sigma_{\ell g}) \tag{3.131}$$

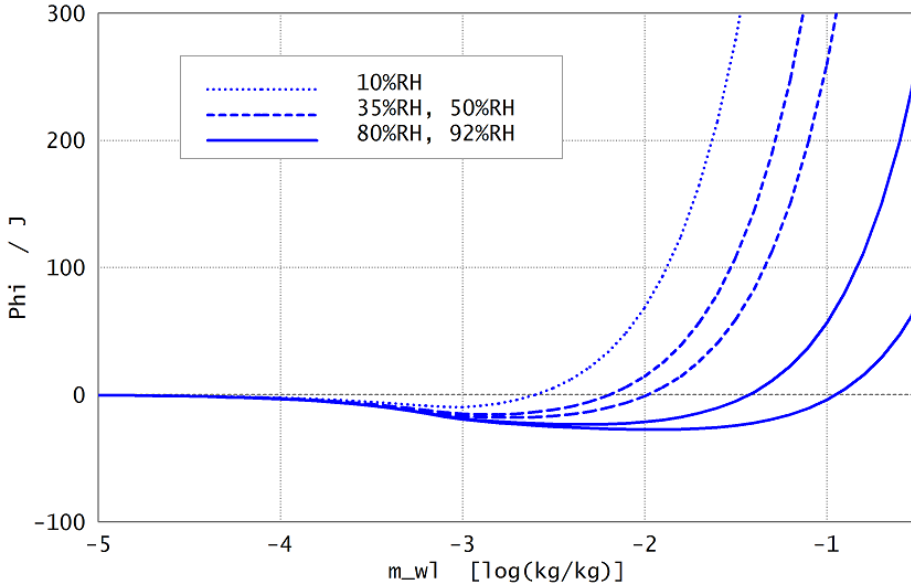


Abbildung 61. Thermodynamisches Kondensationspotential  $\Phi_{TD,\ell}$  in Joule in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt  $m_{wl}$  in  $\log(\text{kg}/\text{kg})$  bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchten  $\varphi$  für ein Material mit Oberflächensorption nach dem BET-Modell. Die x-Achse ist logarithmisch aufgetragen.

Schliesslich kann die Funktion  $\Delta u_{pores,\ell}(m_{wl} \rightarrow \infty)$  auch auf den BET-Parameter  $C$  zurückgeführt werden. Dadurch wird es möglich, das Modell von Adolphs und das BET-Modell zu vergleichen. Für die BET-Konstante gilt (vgl. Abschnitt 3.1.2.2):

$$C \approx e^{\left(\frac{E_1 - E_\ell}{RT}\right)} \quad (3.132)$$

wobei  $E_1$  der Betrag der molaren Bindungsenergie der ersten Monolage (auf der Oberfläche des Materials) und  $E_\ell$  der Betrag der molaren Bindungsenergie der nachfolgenden Wasserschichten ist. Nur die erste Schicht trägt zur Porenwechselwirkungsenergie bei; die Energie der nachfolgenden Schichten ist identisch mit der freien Flüssigkeit. Aus diesen Überlegungen lässt sich die gesamte Porenwechselwirkungsenergie nach dem BET-Modell wie folgt berechnen:

$$\begin{aligned} \Delta u_{pores,\ell}(m_{wl} \rightarrow \infty) &= \Delta U_{pores,\ell,layer\ 1} \\ &= U_{\ell,layer\ 1} - U_{free,\ell,layer\ 1} \\ &= N_{wl,mono} \cdot (-E_1) + N_{wl,mono} \cdot (-E_\ell) \\ &= -N_{wl,mono} \cdot (E_1 - E_\ell) \\ &\approx -N_{wl,mono} \cdot RT \cdot \ln C \\ &= -M_{wl,mono} \cdot R_w \cdot T \cdot \ln C \end{aligned} \quad (3.133)$$

Für die spezifische Porenwechselwirkung erhält man schliesslich:

$$\Delta u_{pores,\ell}(m_{wl} \rightarrow \infty) \approx -m_{wl,mono} \cdot R_w \cdot T \cdot \ln C \quad (3.134)$$

Durch Einsetzen ergibt sich die folgende endgültige Formulierung für die Porenwechselwirkungs-



energie im Modell von Adolphs:

$$\Delta u_{pores,\ell}(m_{wl}) = f_{corr} \cdot m_{wl,mono} \cdot R_w T \cdot \ln(C) \cdot \left( \exp\left(-\frac{m_{wl}}{m_{wl,mono}}\right) - 1 \right) \quad (3.135)$$

Dabei ist der eingeführte Parameter  $f_{corr}$  ein Korrekturfaktor der Größenordnung Eins.

Es wird nun das gleiche Beispielmateriale betrachtet, wie zuvor beim BET-Modell (Abschnitt 3.3.4). Die Grafik 62 zeigt die berechnete Porenwechselwirkungsenergie.

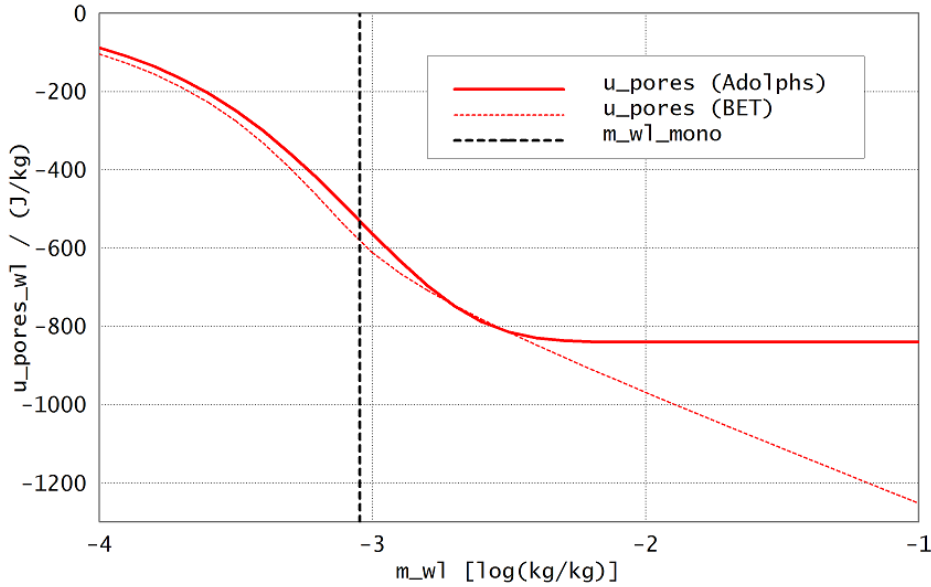


Abbildung 62. Porenwechselwirkungsenergie  $\Delta u_{pores,wl}$  in J/kg Abhängigkeit vom Feuchtegehalt  $m_{wl}$  in  $\log(\text{kg/kg})$  nach dem Modell von Adolphs (1994). Zum Vergleich ist das BET-Modell dargestellt. Die vertikale Linie entspricht dem Feuchtegehalt  $m_{wl,mono}$  einer Monolage. Die x-Achse ist logarithmisch aufgetragen.

Durch den Korrekturfaktor lässt sich erreichen, dass die Kurven der beiden Modelle im niederfeuchten Bereich weitgehend übereinanderliegen. Der durch das Modell beschriebene exponentielle Abfall der Porenwechselwirkung ist sehr schnell. Wie man der Grafik entnimmt, ist mehr als die Hälfte der Porenwechselwirkungsenergie bereits nach der ersten Monolage bei  $0.9 \times 10^{-3} \text{ kg/kg}$  bzw. bei  $3.1 \log(\text{kg/kg})$  erreicht. Nach etwa 3 Monolagen ist dann der Maximalwert erreicht. Zum Vergleich ist auch das BET-Modell dargestellt. Dort fällt die Porenwechselwirkungsenergie kontinuierlich weiter ab. Der Fitparameter  $f_{corr}$  beim Adolphs-Modell wurde mit 1.5 angepasst. Dann sieht man, dass im niederfeuchten Bereich die Kurven von BET und Adolphs weitgehend übereinander liegen. Das bedeutet, dass bei geringer relativer Feuchte beide Modelle richtig das Sorptionsverhalten vorhersagen.

Wie bereits in den Abschnitten 3.1.2.2 und 3.3.4 dargestellt wurde, geben die Modelle von Adolphs, de Boer und Hailwood-Horrobin im hochfeuchten Bereich das Sorptionsverhalten und damit auch die Porenwechselwirkungsenergie richtiger wieder als das BET-Modell. Offensichtlich ist davon auszugehen, dass bei 3 Monolagen die Wechselwirkung der Porenoberfläche weitgehend abgeschirmt ist.

Auf eine Darstellung des Kondensationspotentials des Modells von Adolphs soll verzichtet werden, da es qualitativ so aussieht wie beim BET-Modell.

### 3.4. Hysteretische Sorption im porösen Material

Im vorangegangenen Abschnitt wurde für eine Auswahl nichthysteretischer Sorptionsmodelle die einheitliche thermodynamische Beschreibung über Porenwechselwirkungsenergie und Kondensationspotential ausgearbeitet. Wie zu erwarten war, ergaben sich in sämtlichen Fällen für das Kondensationspotential  $\Phi_{TD,\ell}(m_{wl})$  bei festem  $\varphi$  und  $T$  Kurven mit jeweils einem Minimum, welches dem Gleichgewichtszustand entsprach. Der zu diesem Gleichgewichtszustand gehörige Feuchtegehalt entspricht dem Feuchtegehalt der nichthysteretischen Sorptionsisotherme  $m_{wl}(\varphi)$ .

Es sollen nun mit dem gleichen Verfahren die hysteretischen Sorptionsmodelle untersucht werden. Dabei ist wie im Fall der freien hysteretischen Kondensation (Abschnitt 3.2) zu erwarten, dass das Kondensationspotential nun mehrere Minima aufweist.

#### 3.4.1. Hysteretisches Kapillarkondensationsmodell

##### 3.4.1.1. Tintenflaschenmodell: Sorptionsisotherme und Kondensationspotential

Im Tintenflaschenmodell (Muallem, 1974) wird ein System betrachtet, in welchem es aufgrund einer flaschenförmigen Porenform zu einem Hysteresis-Effekt kommt. Dieses System ist in Figur 63 gezeigt.

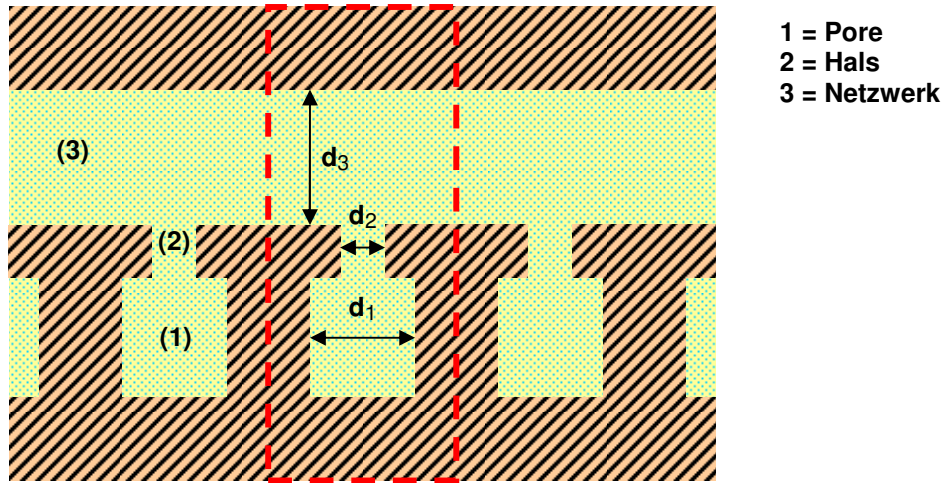


Abbildung 63. Modell-Porensystem mit gleichartigen Tintenflaschenporen. Eingezeichnet sind auch die Systemgrenzen für die Berechnung des Kondensationspotentials

Die feuchte Luft durchdringt den Probenkörper in einem zusammenhängenden Netzwerk breiter Kanäle (3) mit Durchmessern  $d_3$  bzw. Radien  $r_3$  („Gasperkolationsnetzwerk“, Seaton (1991)). Die eigentlichen Poren bzw. Flaschenporen (1) sind über Engstellen bzw. Flaschenhalsporen (2) mit dem Netzwerk verbunden. Die Größenverhältnisse der Porenradien bzw. Durchmesser sind:

$$\begin{aligned} d_2 &< d_1 < d_3 \\ r_2 &< r_1 < r_3 \end{aligned} \quad (3.136)$$

Bei der Befeuchtung (Adsorption) muss nach dem Kapillarkondensationsmodell in einem hydrophilen Porensystem das Wasser zuerst in den kleineren Flaschenhalsporen kondensieren. Sind diese Halsporen gefüllt, befindet sich in den dahinterliegenden Poren eingeschlossene Luft. Wasser kann dort nur eindringen, wenn die eingeschlossene Luft entweichen kann. An dieser Stelle soll angenommen werden, dass das Entweichen eingeschlossener Luft „hinreichend schnell“ (vgl. Abschnitt 1.4) erfolgt, sodass sich die Poren bei höherer Luftfeuchte nichthysteretisch füllen. Die Hysteresis aufgrund von Lufteinschluss soll erst später (Abschnitt 3.4.2) behandelt werden. Hier wird der Fall der hysteretischen Entfeuchtung (Desorption) betrachtet werden: Falls das System anfangs wassergesättigt ist, müssen zuerst die Flaschenhälse frei sein, bevor das Wasser aus der Tintenflaschenpore herauskann, weil sonst die Luft nicht wieder nachströmen kann.<sup>71</sup>

Der Effekt wurde inzwischen auch auf molekularer Ebene simuliert (Vishnyakov & Neimark, 2003).

Summa summarum wird in Übereinstimmung mit der klassischen Darstellung nach Mualem (1974) hier angenommen, dass die Pore sich nichthysteretisch befüllt.<sup>72</sup> Bei der Desorption sollen sich zuerst die Flaschenhalspore und danach die eigentliche Pore entleeren. Dieses Verhalten ist in Figur 64 dargestellt.

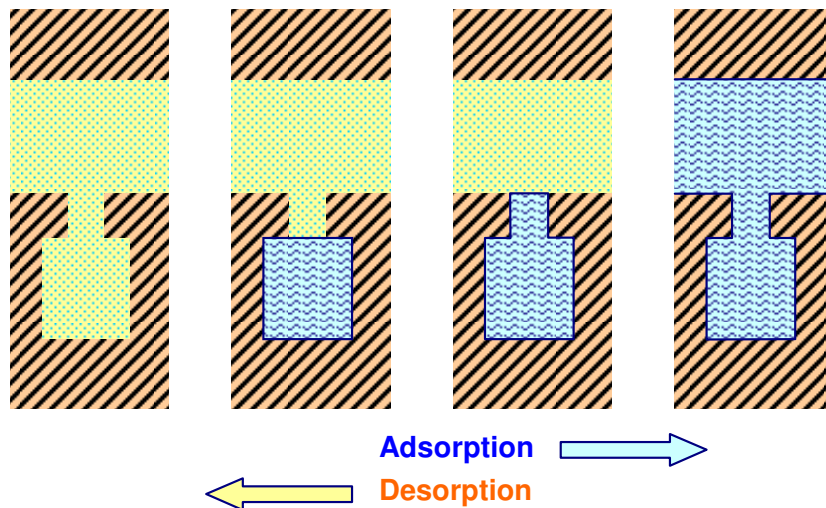


Abbildung 64. Hysteretischer Befeuchtungs- und Trocknungsprozess im klassischen Tintenflaschenporenmodell (Mualem, 1974)

Quantitativ lässt sich dieses System mit Hilfe des Kapillarkondensationsmodells behandeln: Die Hysteresis wird durch eine Energiebarriere aufgrund von Oberflächeneffekten erzeugt. Es sollen Zylinderporen angenommen werden. Deren Oberflächen- bzw. Porenwechselwirkungsenergie im Kapillarkondensationsmodell wurde bereits oben (Abschnitt 3.3.2) bestimmt.

Es soll nun ein konkretes Beispielsystem mit identischen Tintenflaschenporen berechnet werden.

<sup>71</sup> Ohne nachströmende Luft müsste sich in den Poren eine Vakuumblase bilden. Dieser Effekt ist als „Kavitation“ bekannt, siehe die Monte-Carlo-Simulationen (Vishnyakov & Neimark, 2003). Er kann bei sehr geringen relativen Feuchten in Materialien mit sehr kleinen Flaschenhalsporen auftreten, wenn der kapillare Unterdruck ausreicht, um eine Vakuumblase zu erzeugen. Es gilt dann zunächst  $p_c > -1 \text{ atm}$ , allerdings muss durch den Unterdruck auch noch die Oberflächenenergie bei der Erzeugung der Vakuumblase überwunden werden. Schliesst man den Kavitationseffekt aus, dann muss der Flaschenhals sich zuerst entleeren, bevor die Pore sich entleert.

<sup>72</sup> Genaugenommen füllt sich bei der Adsorption zuerst die Flaschenhalspore und dann die eigentliche Pore - anders als in der Abbildung dargestellt. Bei vergleichsweise geringem Volumen der Zugangspore kann dies jedoch vernachlässigt werden, was die Beschreibung vereinfacht: Die Verteilung der Feuchte im Porensystem und die Porenwechselwirkungsenergie sind eine eindeutige Funktion des Feuchtegehaltes.

Für die Porenradien der Flaschenhalspore (2), der eigentliche Pore (1) und des Perkolationsnetzwerkes (3) werden folgende Werte angenommen:

$$\begin{aligned} d_2 &= 2 \text{ nm} & r_2 &= 1 \text{ nm} \\ d_1 &= 8 \text{ nm} & r_1 &= 4 \text{ nm} \\ d_3 &= 25 \text{ nm} & r_3 &= 12.5 \text{ nm} \end{aligned} \quad (3.137)$$

Die Porenverteilung  $f_V(r)$  hat also drei Peaks bei den angegebenen Radien. Mit der Formel für  $r_{kelvin}(\varphi)$  (Abschnitt 3.1.2.3) ermittelt man die zugehörigen Luftfeuchten:

$$\begin{aligned} \varphi_2 &= 34.1\% \\ \varphi_1 &= 76.4\% \\ \varphi_3 &= 91.8\% \end{aligned} \quad (3.138)$$

Man sieht, dass die Porengrößen so gewählt wurden, dass alle Sorptionsprozesse im hygroskopischen Bereich liegen.

Für die Rechnung müssen auch Porenvolumina angegeben werden. Als Gesamtsystem wird ein System betrachtet, welches genau eine Tintenflaschenpore enthält (siehe Abbildung 63). In diesem System werden folgende Volumina angenommen:

$$V_2 = 8 \text{ nm}^3; \quad V_1 = 100 \text{ nm}^3; \quad V_3 = 100 \text{ nm}^3 \quad (3.139)$$

Das gesamte Porenvolumen ist dann

$$V_{por} = 208 \text{ nm}^3 \quad (3.140)$$

Die Materialparameter für Porosität  $\theta_{por}$  und Rohdichte  $\rho_{REV,m}$  werden wieder gewählt wie in Beispielen von Abschnitt 3.3.2.2. Es ergibt sich dann:

$$\begin{aligned} \rho_{REV,m} &= 2000 \text{ kg/m}^3 \\ \theta_{por} &= 30\% = 0.3 \\ V_{REV} &= V_{por} \cdot V_{REV}/V_{por} = V_{por}/\theta_{por} = 693 \text{ nm}^3 \\ M_m &= M_m/V_{REV} \cdot V_{REV} = \rho_{REV,m} \cdot V_{REV} = 1.387 \times 10^{-21} \text{ kg} \end{aligned} \quad (3.141)$$

Der Feuchtegehalt  $m_{wl}$  als Funktion des Kondensatvolumens  $V_\ell$  lautet:

$$m_{wl}(V_\ell) \equiv \frac{M_{wl}(V_\ell)}{M_m} = \dots = \frac{V_\ell}{V_{por}} \cdot \frac{\rho_{wl} \cdot \theta_{por}}{\rho_{REV,m}} \quad (3.142)$$

Damit werden die Feuchtegehalte, welche in den Porengruppen (1)-(3) gespeichert werden, berechenbar:

$$\begin{aligned} m_{wl,2} &= m_{wl}(V_2) = 5.769 \times 10^{-3} \text{ kg/kg} \\ m_{wl,1} &= m_{wl}(V_1) = 0.0721 \text{ kg/kg} \\ m_{wl,3} &= m_{wl}(V_3) = 0.0721 \text{ kg/kg} \end{aligned} \quad (3.143)$$

Als Sättigungsfeuchte ergibt sich:

$$m_{wl,sat} = m_{wl,1+2+3} = 0.15 \text{ kg/kg} \quad (3.144)$$

Zur Bestimmung der Porenwechselwirkungsenergie wird Gl.(3.103) aus Abschnitt 3.3.2.2 für die Füllung einer Zylinderpore verwendet:

$$\frac{d\Delta u_{\text{pores},\ell}}{dm_{wl}} = -\frac{2 \cdot \sigma_{lg}}{r \cdot \rho_{wl}} \Rightarrow \Delta u_{\text{pores},\ell} = -\frac{2 \cdot \sigma_{lg}}{r \cdot \rho_{wl}} \cdot m_{wl} \quad (3.145)$$

Wenn sich die drei Porengruppen (1) - (3) der Reihe nach füllen, kann die Porenwechselwirkungsenergie abschnittsweise wie folgt definiert werden:

$$\Delta u_{\text{pores},\ell}(m_{wl}) = -\frac{2 \cdot \sigma_{lg}}{\rho_{wl}} \cdot \begin{cases} \frac{m_{wl}}{r_1} ; & 0 < m_{wl} < m_{wl,1} \\ \frac{m_{wl,1}}{r_1} + \frac{(m_{wl} - m_{wl,1})}{r_2} ; & m_{wl,1} < m_{wl} < m_{wl,1+2} \\ \frac{m_{wl,1}}{r_1} + \frac{m_{wl,2}}{r_2} + \frac{(m_{wl} - m_{wl,1+2})}{r_3} ; & m_{wl,1+2} < m_{wl} < m_{wl,1+2+3} \end{cases} \quad (3.146)$$

Diese Funktion ist in Figur 65 dargestellt.

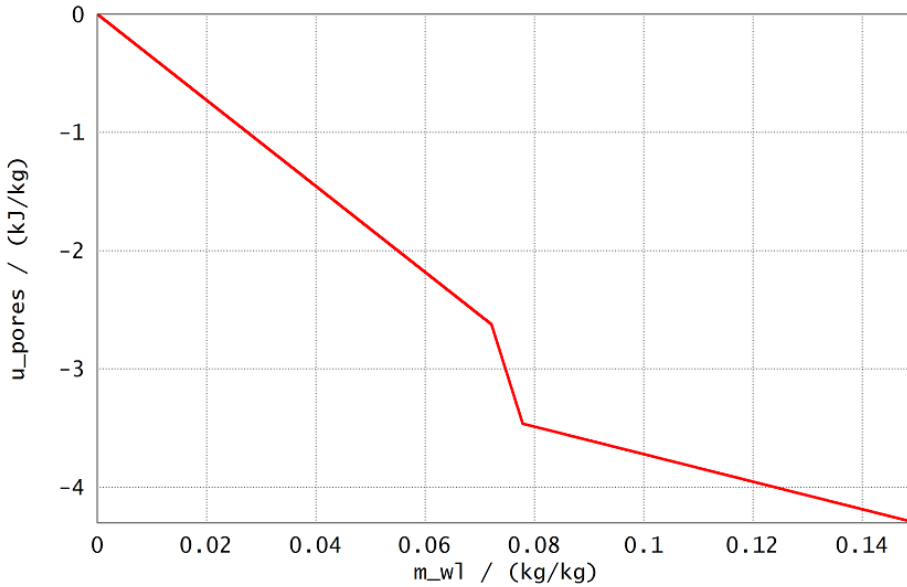


Abbildung 65. Porenwechselwirkungsenergie  $\Delta u_{\text{pores},\ell}$  in kJ/kg als Funktion des Feuchtegehaltes  $m_{wl}$  in kg/kg für ein Material mit Tintenflaschenporen (Materialeigenschaften siehe Text.)

Im ersten Abschnitt  $0 < m_{wl} < m_{wl,1}$  hat die Porenenergie betragsmässig eine mittlere Steigung, entsprechend der Füllung der Poren (1). Im zweiten Abschnitt  $m_{wl,1} < m_{wl} < m_{wl,2}$  füllen sich die Flaschenhälse (2). Die Steigung ist wegen der grossen Porenwechselwirkung dort relativ gross. Im dritten Abschnitt füllen sich schliesslich die Zugangskanäle des Perkulationsnetzwerkes (3). Dort ist die Porenwechselwirkung am geringsten und die Steigung ist sehr flach.

Mit Gl.(2.243) aus Abschnitt 2.4.3 ergibt sich das thermodynamische Kondensationspotential:

$$\Phi_{TD,\ell}(m_{wl}, \varphi) = M_m \cdot \Delta u_{pores,\ell}(m_{wl}) - R_w \cdot T_0 \cdot \ln(\varphi) \cdot M_m \cdot m_{wl} \quad (3.147)$$

Es ist in Abbildung 66 dargestellt.

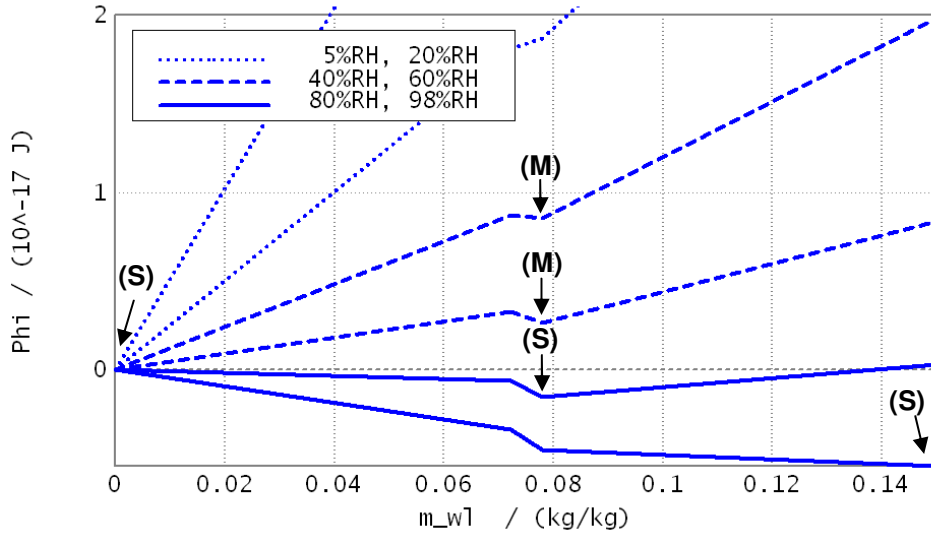


Abbildung 66. Thermodynamisches Kondensationspotential  $\Phi_{TD}$  in Joule in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt  $m_{wl}$  in kg/kg bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchten  $\varphi$  für ein Material mit Tintenflaschenporen. Metastabile Zustände (M) und stabile Zustände (S) sind gekennzeichnet.

Da die Porenbindungsenergie in lineare Abschnitte mit unterschiedlicher Steigung unterteilt ist, hat auch das Kondensationspotential solche linearen Abschnitte. Globale Minima entsprechen den stabilen Zuständen. Lokale Minima sind entweder dauerhaft metastabile Zustände oder zerfallen zeitabhängig, falls die thermische Fluktuation ausreicht, die Barriere zwischen dem lokalen und dem globalen Minimum zu überwinden (vgl. Anhang A.1.8).

Die Form der sich ergebenden hysteretischen Sorptionskurve entspricht einer elementaren Domäne (Abschnitt 3.5.2).<sup>73</sup> Sie ist in Abbildung 67 dargestellt.

Man kann sofort zeigen, dass sich diese Sorptionsisotherme in der Tat aus dem zuvor dargestellten Kondensationspotential ergibt:

Die Adsorption startet bei relativer Feuchte  $\varphi = 0$ . Das System befindet sich dann im Minimum des Kondensationspotentials, d.h. im stabilen Zustand (S) bei  $m_{wl} = 0$ . Erhöht sich nun die Feuchte weiter, und überschreitet  $\varphi_1 = 76\%$ , dann stellt sich ein neuer stabiler Zustand (S) ein, bei dem die Pore und auch der Flaschenhals gefüllt sind, mit  $m_{wl,1+2} = 0.078$  kg/kg. Bei Überschreiten der Feuchte  $\varphi_3 = 92\%$  springt das System in den Sättigungszustand; das Minimum des thermodynamischen Potentials liegt ganz rechts bei  $m_{wl,sat} = 0.15$  kg/kg. Dies ist der Verlauf der Adsorptionskurve. Beginnt man nun wieder zu trocknen, so entleeren sich zuerst die grossen Netzwerkporen bei  $\varphi_3 = 92\%$  und das System springt wieder in den stabilen Zustand

<sup>73</sup> Genauer: Die elementare Domäne hat nur zwei Zustände  $m_{wl,1}$  und  $m_{wl,2}$ . In Wirklichkeit zerfällt also die betrachtete Domäne in zwei elementare Domänen. Zum einen liegt eine hysteretische Domäne zwischen 0 und ca. 80% RH vor, welche die quadratische Schleife macht. Das ist die Tintenflaschenpore einschliesslich Flaschenhals. Zum anderen liegt eine nichthysteretische Domäne vor zwischen ca. 80% RH und 100% RH, welche die Stufe bei 92% RH macht. Das ist die grosse Netzwerkpore.

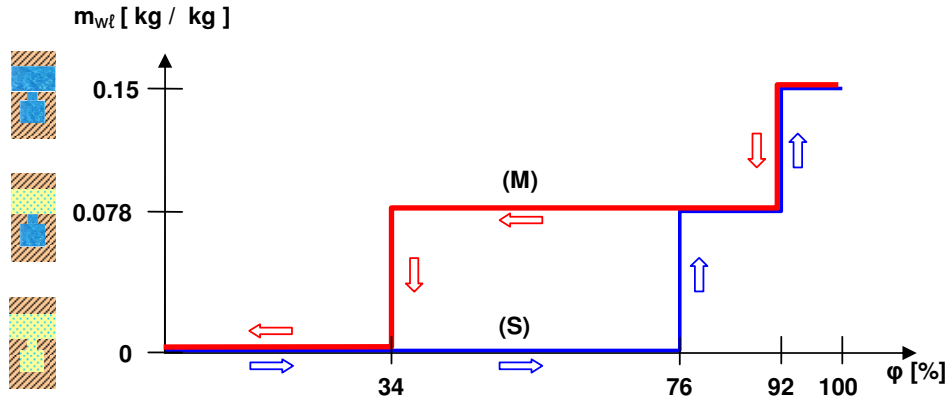


Abbildung 67. Hysteretische Sorptionsisothermen (Adsorption und Desorption) mit Feuchtegehalt  $m_{wt}$  in kg/kg in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte  $\phi$  in % für ein Material mit Tintenflaschenporen (Materialeigenschaften siehe Text. Die Adsorptionskurve durchläuft nur stabile Zustände (S), die Desorptionskurve durchläuft auch einen metastabilen Zustand (M).

mit  $m_{wt,1+2} = 0.078$  kg/kg. Wird danach jedoch die Feuchte  $\phi_1 = 76\%$  wieder unterschritten, so passiert nichts; die Pore kann sich nicht entleeren, weil der Flaschenhals den Zugang blockiert. Es ergibt sich ein metastabiler Zustand (M), welcher im Kondensationspotential für  $\phi = 40\%$  RH und  $60\%$  RH deutlich zu sehen ist. Erst bei Unterschreiten der Feuchte  $\phi_2 = 34\%$  ergibt sich für das Kondensationspotential wieder ein eindeutiges Minimum, vgl. die Kurve für  $20\%$  RH. Dann entleert sich der Flaschenhals. Das System springt in den stabilen Zustand mit  $m_{wt} = 0$ .

#### 3.4.1.2. Tintenflaschenmodell: Zeitabhängige Hysteresis

Mit den theoretischen Grundlagen zur zeitabhängigen Hysteresis (Abschnitt 2.5.2) lässt sich auch berechnen, ob bei der Desorption der Tintenflaschenpore eine zeitabhängige Hysteresis vorliegt, und zwar in der Weise, dass der metastabile Zustand des eingeschlossenen Wassers hinter dem Flaschenhals langsam zeitabhängig in den Grundzustand zerfällt.

Man betrachte das Kondensationspotential bei relativen Luftfeuchten von  $40\%$  und  $60\%$  RH. Ein Ausschnitt, welcher den metastabilen Zustand (in der Pore eingeschlossenes Wasser) darstellt, ist in Abbildung 68 wiedergegeben.

Da das System per Definition genau eine Tintenflaschenpore enthält, kommt die Potentialbarriere  $\epsilon$  durch die Oberflächenenergie von genau einer Flaschenhalspore zustande. Aus der Grafik lässt sich grob ablesen:

$$\begin{aligned}\epsilon(40\%) &\approx 0.01 \times 10^{-17} \text{ J} \\ \epsilon(60\%) &\approx 0.05 \times 10^{-17} \text{ J}\end{aligned}\tag{3.148}$$

Diese Größen können nun verglichen werden mit den thermischen Energieschwankungen des Wassers in der Flaschenhalspore nach Abschnitt 2.5.2. Sind diese ausreichend dafür, dass die Flaschenhalspore sich spontan entleert und die Flüssigkeit der dahinterliegenden eigentlichen Pore verdampfen kann?

Der Porendurchmesser der Flaschenhalspore beträgt  $d_2 = 2$  nm. Die Oberfläche dieser Pore beträgt in etwa

$$A_2 = 2 \cdot \pi \cdot r_2 \cdot d_2 + 2 \cdot \pi \cdot r_2^2 = (2 \cdot 3 \cdot 1 \cdot 2 + 2 \cdot 3 \cdot 1^2) \text{ nm}^2 = 18 \text{ nm}^2\tag{3.149}$$



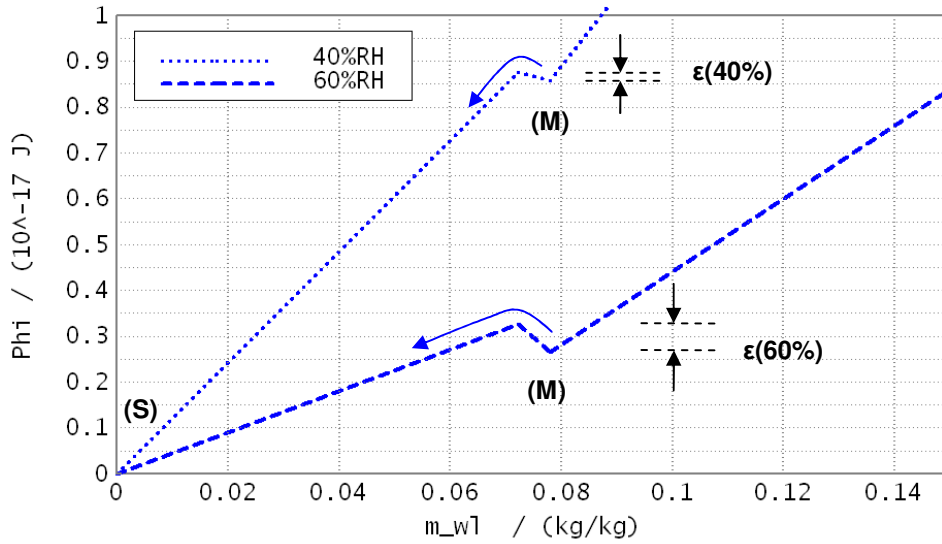


Abbildung 68. Thermodynamisches Kondensationspotential  $\Phi_{TD}$  in Joule in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt  $m_{wl}$  in kg/kg bei 40 und 60% relativer Luftfeuchte für ein Material mit Tintenflaschenporen. Metastabile Zustände (M), stabiler Zustand (S) und Potentialbarrieren  $\epsilon$  sind eingezeichnet. Die Pfeile stellen die zeitabhängige Desorption dar.

Es soll nun bestimmt werden, wie viele Wassermoleküle an die Oberfläche grenzen. Hagymassy et al. (1969) geben für die von einem flüssigen Wassermolekül benötigte Oberfläche den folgenden Wertebereich an:

$$\begin{aligned} A_{molecule,w} &= 11 - 15 \text{ \AA}^2 \\ &= 0.11 - 0.15 \text{ nm}^2 \end{aligned} \quad (3.150)$$

Damit befinden sich an der Oberfläche des Wassers in der Engstellenpore nur ca. 150 Moleküle:

$$N_{\#,surface} \approx 18 \text{ nm}^2 / 0.12 \text{ nm}^2 = 150 \quad (3.151)$$

Nach Abschnitt 2.5.2 beträgt die thermische Fluktuation des thermodynamischen Potentials dann grössenordnungsmässig

$$\begin{aligned} \delta\Phi_{TD} &= \sqrt{6 \cdot N_{\#,surface}} \cdot k \cdot T \\ &= \sqrt{6 \cdot 150} \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 293 \text{ K} \\ &= 0.12 \cdot 10^{-18} \text{ J} \\ &\approx \epsilon(40\%) \end{aligned} \quad (3.152)$$

Für den hier betrachteten Fall, dass die Flaschenhalspore eine Mikropore bzw. eine sehr kleine Mesopore ist ( $d_2 = 2 \text{ nm}$ ), reicht die thermische Fluktuation bei 40% relativer Feuchte grössenordnungsmässig also aus, damit das Wasser in der Flaschenhalspore und damit auch in der dahinter liegenden Pore verdampfen kann.

Bei kleinen relativen Feuchten ist in der Tat die Hysteresis meistens nur gering. Bei der Sorption von flüssigem Stickstoff ( $77^\circ\text{C}$ ) im Vakuum verschwindet die Hysteresis unterhalb von  $\varphi \approx 42\%$ ,

siehe z.B. die zahllosen Beispiele in Rouquerol et al. (1999, Kap.9ff). Insbesondere wird von Rouquerol et al. (1999, S.421) ein Experiment von Llewelyn et al. (1994) berichtet. Es wurde die Hysterese der Stickstoffsorption an dem mikroporösen Material MCM-41 gemessen. Dieses Material besteht aus synthetisch hergestellten reinen Zylinderporen auf silikatischer Basis. Es bildet sich nur dann eine Hysterese-Schleife, wenn die Porenweite der Zylinderporen  $d = 4.5 \text{ nm}$  oder grösser ist. Dies entspricht einer Kapillarkondensation bei einer relativen Feuchte von  $\varphi \approx 0.5$ . Die bei diesem Material physisch eindeutig definierte Porenweite kann für alle Poren bis hinunter zu  $d = 2.5 \text{ nm}$  mit der Kelvin-Gleichung und unter Berücksichtigung der zusätzlichen Sorptionsschichtdicke korrekt berechnet werden (Rouquerol et al., 1999, Tabelle 12.5). Das Kapillarkondensationsmodell gilt also auch noch bei kleineren Porenweiten als  $4.5 \text{ nm}$ , jedoch tritt keine Hysterese der Kapillarkondensation mehr auf.

Bei bestimmten Sorptionsmechanismen, z.B. bei Tonmineralen (Montmorillonit) beobachtet man Hysterese bis hinunter zu  $0\%$  relativer Feuchte (Barrer, 1989, Fig.3). Auch aufgrund von Chemisorption kann es Hysterese der Wassersorption bis hinunter zu  $0\%$  relativer Feuchte geben, insbesondere aufgrund von Rehydratation nach Trocknung (Abschnitt 3.4.3).

#### 3.4.1.3. Beidseits offene Pore und andere Oberflächenenergiebarrieren

Wie das zuvor betrachtete Beispiel des Tintenflaschenmodells zeigte, ist für die Hysterese der Kapillarkondensation eine Energiebarriere verantwortlich, welche durch Oberflächeneffekte erzeugt wird. Im Tintenflaschenmodell war dies die relativ grosse hydrophile Oberflächenenergie der kleinen Engstellenpore. Generell lässt sich sagen, dass es bei einer komplexen Porengeometrie diverse Möglichkeiten gibt, Oberflächenenergiebarrieren zu erzeugen. Eine Literaturübersicht zu entsprechenden Modellen findet sich z.B. in Rouquerol et al. (1999, S.207f.)

Ein wohlbekanntes Beispiel ist die Kontaktwinkelhysterese, welche nach Rouquerol et al. auf Zigmondy (1911) zurückgeht. Für ein hysteretisches Verhalten werden unterschiedliche Kontaktwinkel  $\gamma$  (Abschnitt 3.1.2.1) bei Adsorption und Desorption angenommen. Eine physikalische Erklärung kann man wie folgt geben: Bei einer rauen Porenoberfläche müssen kleine zusätzliche Oberflächenenergiebarrieren überwunden werden, wenn die Pore sich lokal erweitert oder verengt. So gesehen gibt es beim Vorrücken eines Kapillarmeniskus eine Art "Reibung" (Haftreibung und Gleitreibung).

Ebenfalls bekannt ist die Hysterese der beidseits offenen Pore. Eine anschauliche Darstellung findet sich bei Everett (1979, S.236). In Abbildung 69 sind die nichthysteretische Füllung einer einseitig geschlossenen Pore und die hysteretische Füllung einer beidseits offenen Pore einander gegenübergestellt.

Es kommt zu einer verzögerten Befüllung der beidseits offenen Pore, weil zur Bildung eines Kapillarmeniskus in der Pore eine Oberflächenenergie von grössenordnungsmässig

$$\varepsilon = \pi \cdot r^2 \cdot \sigma_{lg} \quad (3.153)$$

aufgewendet werden muss. Im Unterschied zu dem zuvor betrachteten Beispiel der Tintenflaschenpore ist also der Adsorptionszustand der metastabile (hysteretisch verzögerte) Zustand und der Desorptionszustand ist der stabile Zustand.

Die quantitative Theorie, welche vorhersagt, wann der ungesättigte Zustand in den gesättigten Zustand übergeht, ist sehr aufwendig. Sie wurde von Saam & Cole (1975) und Findenegg et al. (1994) entwickelt. Eine Übersichtsdarstellung findet sich in Rouquerol et al. (1999, S.208). Bei der Adsorption bildet sich zuerst ein horizontaler Oberflächensorptionsfilm aus. Bei einer bestimmten Dicke des Oberflächenfilms kommt es zu einer wellenförmigen Instabilität. Die Form der Welle entspricht mathematisch einer „Unduloide.“ Bei dieser Wellenform ist die Kapillarspannung an der Oberfläche, also die Differenz zwischen Flüssig- und Gasdruck aufgrund der zweidimensionalen Oberflächenkrümmung  $(1/r_1 + 1/r_2)$  überall gleich. Insbesondere bei kleinen Porenradien ist die Hysterese sehr ausgeprägt und der Oberflächenfilm füllt schon einen Grossteil der Pore, bevor sich der Kapillarmeniskus bilden kann (Findenegg et al., 1994, Fig. 2).

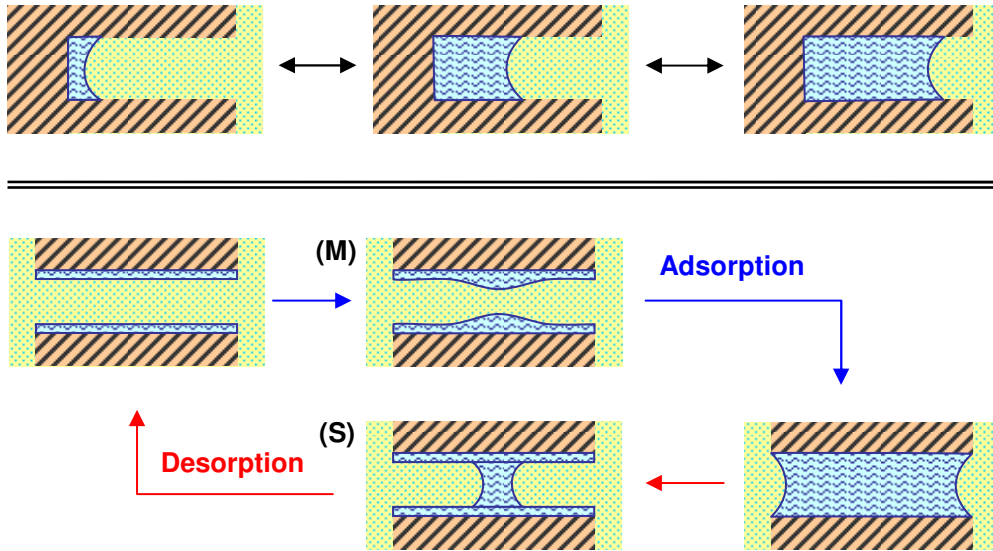


Abbildung 69. Nischthyseretische Adsorption / Desorption einer einseitig geschlossenen Zylinderpore (obere Grafik), sowie hysteretische Adsorption / Desorption einer beidseits offenen Zylinderpore (untere Grafik). Die untere Grafik entspricht einer Darstellung von Everett (1979, S.236)

Im Rahmen der hier vorgestellten Modellierung besteht ein wichtiger Unterschied zwischen dem Tintenflaschenporenmodell (Abschnitt 3.4.1.1) und dem Modell der beidseits offenen Pore. Es ist nämlich für einen Wassergehalt, welcher dem metastabilen Zustand entspricht, bei Adsorption und Desorption die Verteilung des Wassers im Porensystem verschieden: Bei der Desorption existiert ein dünner Kapillarmeniskus, bei der Adsorption nicht. Strenggenommen muss man zwei unabhängige Feuchtegehalte einführen: für die Oberflächenfilme und für die kapillarkondensierten Bereiche. Andererseits erwartet man anschaulich eine einfache Sorptionsisotherme mit zwei Sprungstellen für Adsorption und Desorption, welche durch eine „effektive“ Porenwechselwirkungsenergie  $\Delta u_{pores,\ell}(m_{wl})$  erzeugt werden kann, die ähnlich aussieht, wie bei der Tintenflaschenpore.

### 3.4.2. Lufteinschluss

Eine weitere wichtige Ursache von Hysterisis ist der Lufteinschluss: Wenn sich bei der Adsorption die Kondensatphase bildet, wird die Gasphase teilweise darin eingeschlossen. Das Gleichgewicht kann nur erreicht werden, indem das eingeschlossene Gas langsam aus dem porösen Medium hinausdiffundiert. Es ergibt sich eine langsam zeitabhängige Adsorptionshysterisis.

Um diesen Effekt thermodynamisch wiederzugeben, muss das Kondensatsystem um Zustandsgrößen erweitert werden, welche die eingeschlossene Luft beschreiben. Der Zustand der Kondensatphase ist gegeben durch die folgenden extensiven Größen (vgl. Abschnitt 2.2.2.2):

$$S_\ell, V_\ell, N_{wl}, N_{ml} \quad (3.154)$$

Der Zustand der eingeschlossenen Luft kann durch die Luftmenge und das Volumen der eingeschlossenen Luft beschrieben werden:

$$V_{al}, N_{al} \quad (3.155)$$

Der vollständige Satz von extensiven Zustandsgrößen der Systems  $w\ell + a\ell$  lautet zunächst:

$$S_\ell, V_{w\ell}, N_{w\ell}, V_{a\ell}, N_{a\ell}, N_{m\ell} \quad (3.156)$$

Auf dieser Basis werden die intensiven Zustandsgrößen definiert:  $T, -p_{w\ell}, \dots$ . Die Abbildung 70 zeigt die Modellvorstellung für den Lufteinschluss, sowie die sich ergebenden Definitionen der Drücke  $p_{a\ell}, p_{w\ell}$ :

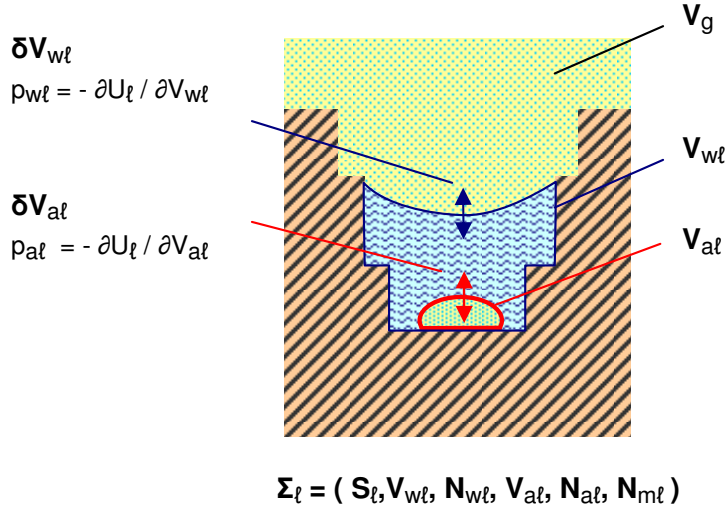


Abbildung 70. Kondensatsystem bei Lufteinschluss: Zustandsgrößen, Drücke und Volumina (schematische Darstellung).  $V_\ell$ : Gesamtvolumen der Kondensatphase.  $V_{a\ell}$ : Volumen des Lufteinschlusses.

Aufgrund des Druckgleichgewichtes zwischen Luftblase  $a\ell$  und Kondensatphase  $w\ell$  und der idealen Gasgleichung für die eingeschlossenen Luft lässt sich eine Zustandsgröße weglassen; es soll die Luftmenge  $N_{a\ell}$  gewählt werden. Genauso kann bei konstanter Wasserdichte  $w\ell$  die Kondensatmenge  $N_{w\ell}$  weggelassen werden.

Das Kondensatvolumen  $V_\ell$  ist das Wasservolumen zuzüglich des Volumens der eingeschlossenen Luftblase:

$$V_\ell = V_{w\ell} + V_{a\ell} \quad (3.157)$$

Das Luftblasenvolumen  $V_{a\ell}$  soll auf  $V_\ell$  normiert werden:

$$\theta_{a\ell} \equiv V_{a\ell} / V_\ell \quad (3.158)$$

Ersetzt man die Entropie durch die Temperatur, den Referenzbereich  $N_{m\ell}$  durch die Trockenmasse  $M_m$  und bezieht die benötigten Zustandsgrößen der Umgebung ein (Gasdruck  $p_g$  und Dampfdruck  $p_{wg}$ ), dann kann das Gesamtsystem  $\Sigma_{tot} = \Sigma + \Sigma_{env}$  jetzt durch folgende Zustandsgrößen spezifiziert werden:

$$M_m, T, m_{w\ell}, \theta_{a\ell}, p_{wg}, p_g \quad (3.159)$$

Die beiden hervorgehobenen Größen  $m_{w\ell}$  und  $\theta_{a\ell}$  können sich auf den Gleichgewichtszustand hinbewegen.  $m_{w\ell}$  beschreibt wie immer den Feuchtegehalt und  $\theta_{a\ell}$  beschreibt die Menge der eingeschlossenen Luft.

In Anhang A.1.10.9 werden für dieses System die intensiven Zustandsgrössen, die Energien und schliesslich das thermodynamische Kondensationspotential berechnet. Der Gedankengang wird nachfolgend skizziert:

Es gibt nun zwei Porenwechselwirkungs- bzw. Oberflächenenergien. Dies sind

- die Porenwechselwirkungsenergie  $\Delta U_{\text{pores},wl}(V_\ell)$ , welche gerade so gross ist wie bei einem System, in welchem die Luftblase mit Wasser gefüllt wäre. Diese wird der Energie der Kondensatphase  $U_{wl}$  zugeschlagen.
- die Porenwechselwirkungsenergie  $\Delta U_{\text{pores},al}(V_{al})$ , welche der Oberflächenenergie der eingeschlossenen Luftblase entspricht. Diese wird der Energie der Luftblase  $U_{al}$  zugeschlagen.

Es gibt zwei Kapillardrücke: Die Druckdifferenz zwischen Luftblase und Kondensatphase, sowie zwischen Kondensatphase und umgebender Gasphase. Die entsprechenden Gleichungen ergeben sich zu

$$\begin{aligned} p_c &= p_{\text{free},wl} - p_g \\ p_{c,al} &= p_{\text{free},al} - p_{\text{free},wl} \end{aligned} \quad (3.160)$$

Die erste Gleichung ist die übliche Kapillardruckgleichung, die zweite Gleichung ist neu. Der Index „free“ bezeichnet wieder den Druck ohne Oberflächeneffekte, d.h.  $p_{\text{free},wl}$  ist der Druck innerhalb der Flüssigphase und  $p_{\text{free},al}$  ist der Druck innerhalb der eingeschlossenen Luftblase. Der Bezug zwischen den Kapillardrücken und den Porenwechselwirkungs- bzw. Oberflächenenergien ist wie folgt gegeben:

$$\begin{aligned} p_c &= \partial (\Delta U_{\text{pores},\ell}) / \partial V_\ell \\ p_{c,al} &= \partial (\Delta U_{\text{pores},al}) / \partial V_{al} \end{aligned} \quad (3.161)$$

Der Kapillardruck  $p_c$  ist, wie bei hydrophilen Materialien üblich, negativ, der Kapillardruck  $p_{c,al}$  der eingeschlossenen Luftblase ist positiv (Überdruck in der Blase).

Es wird der Einfachheit halber eine konstante Zahl  $N_{\text{bubbles}}$  kugelförmiger Luftblasen angenommen. Bezogen auf die Trockenmasse,  $n_{\text{bubbles}} = N_{\text{bubbles}} / M_m$ . Diese Zahl muss so gross sein, dass selbst bei einer grossen eingeschlossenen Luftmenge  $\theta_{al}$  der Radius der Luftblasen stets kleiner bleibt als die Porenradien des Materials. Als maximale eingeschlossene Luftmenge wird in der Beispielrechnung  $\theta_{al} = 50\%$  angenommen, d.h. die eingeschlossene Luft soll bis zu der Hälfte des Kondensatvolumens umfassen.

Weil die Radien der Luftblasen kleiner sind als der maximale mit Kondensat gefüllte Porenradius, ist  $p_{c,al} > |p_c|$ . Der Überdruck in den Luftblasen ist also grösser als der kapillare Unterdruck und im Endeffekt ergibt sich ein Überdruck der Luft in der Blase gegenüber der gasförmigen Umgebung:

$$p_{\text{free},al} = p_{c,al} + p_c + p_g > p_g \quad (3.162)$$

Da das System nun eine Zustandsgrösse mehr enthält, nämlich  $\theta_{al}$ , kann nicht die Standardformel für das Kondensationspotential verwendet werden, sondern es muss neu berechnet werden. Dies erfolgt in Anhang A.1.10.9, wobei wieder auf die in Abschnitt 2.3 erarbeitete Systematik zurückgegriffen wird. Man erhält:

$$\Phi_{TD,\ell} = U_\ell - T \cdot S_\ell + p_g \cdot V_\ell - \mu_{\text{mass},\text{env},wg} \cdot M_{wl} - \mu_{\text{mass},\text{env},ag} \cdot M_{al} \quad (3.163)$$

Durch Einsetzen und Auswerten am Referenzpunkt  $T_0, p_{g,0}$  lässt sich dies erheblich vereinfachen zu

$$\Phi_{TD,\ell} = M_m \cdot \Delta u_{pores,w\ell}(M_m, V_\ell) - M_{w\ell} \cdot R_w \cdot T_0 \cdot \ln(p_{wg}/p_{wg,sat}) + M_m \cdot \Delta u_{pores,al}(M_m, V_{al}) + M_{al} \cdot R_a \cdot T_0 \cdot \ln(p_{free,al}/p_{ag}) \quad (3.164)$$

Die beiden zusätzlichen Terme in der zweiten Zeile beschreiben offensichtlich den Lufteinschluss. In diesem Ausdruck befinden sich noch drei unbekannte Grössen. Zunächst sind dies die beiden Porenwechselwirkungsenergien  $\Delta u_{pores,w\ell}$  und  $\Delta u_{pores,al}$ . Zu deren Bestimmung braucht man die konkreten Materialeigenschaften, sowie ein Modell für die Oberflächenenergie der Luftblasen. Aus den Wechselwirkungsenergien ergeben sich durch Ableitung die Kapillardrücke  $p_c$  und  $p_{c,al}$  und daraus schliesslich die dritte unbekannte Grösse nämlich der Druck  $p_{free,al}$ .

Als nächstes wird in Anhang A.1.10.9 ein konkretes Beispiel berechnet. Dabei wird wieder das Material mit konstanter Porengrössenverteilung bis zu  $r = 25$  nm verwendet aus Abschnitt 3.3.2.2, Beispiel 1. Die Porenwechselwirkung  $\Delta u_{pores,w\ell}$  kann direkt übernommen werden. Für die eingeschlossene Luft wird ein Modell mit vielen kleinen kugelförmigen Luftblasen angenommen, die alle die gleiche Grösse haben. Die Zahl der Blasen in der Probe sei mit  $N_{bubbles}$  gegeben. Bei einer hinreichend grossen Zahl ist der Blasenradius kleiner als der Radius der wassergefüllten Poren. Für das Beispielmateriale wird angenommen:

$$n_{bubbles} = N_{bubbles}/M_m = 1.5 \times 10^{20} \text{ kg}^{-1} \quad (3.165)$$

Daraus ergibt sich ein Ausdruck für die Porenwechselwirkungsenergie  $\Delta u_{pores,al}$ . Die Grafik 71 zeigt das Kondensationspotential  $\Phi_{TD}(m_{w\ell}, \theta_{al})$  bei 80% Luftfeuchte. Der Parameter  $m_{w\ell}$  befindet sich auf der x-Achse, der Parameter  $\theta_{al}$  ist der Kurvenscharparameter.

Das Kondensationspotential ist bei  $\theta_{al} = 0\%$  am kleinsten. Der Lufteinschluss versucht also, sich aufzulösen. Dies wurde ja aufgrund des Überdrucks in den eingeschlossenen Luftblasen auch erwartet. Man sieht, dass der stabile Zustand (das absolute Potentialminimum) erreicht wird bei  $\log(m_{w\ell}) = -1.538$  bzw.  $m_{w\ell} = 0.028$ . Das ist in Übereinstimmung mit dem Wert, welchen man bei 80% RH von der Sorptionsisotherme des Materials abliest (Abbildung 51).

Alternativ kann man das Kondensationspotential  $\Phi_{TD}(m_{w\ell}, \theta_{al})$  natürlich auch anschaulich in einer Höhenliniendarstellung wiedergeben (Abbildung 72). Das Minimum des Kondensationspotentials befindet sich nun am unteren Rand der Grafik. Die Tatsache, dass das zweidimensionale Potential nur ein einziges Minimum besitzt, scheint auf ein nichthysteretisches System hinzuweisen. Jedoch ist die „Leitfähigkeit“ des Prozesses nur sehr gering: Die Luft ist in Wasser nur schlecht löslich und der Diffusionsweg ist verhältnismässig lang.<sup>74</sup> Das System wird sich also in vertikaler Richtung nur sehr langsam (zeitabhängig hysteretisch) den Abhang des thermodynamischen Potentials auf  $\theta_{al} = 0$  hinbewegen.

Ein bedeutender Teil der zeitabhängigen Hysterese der Feuchtesorption scheint auf Lufteinschlüsse zurückzuführen sein. Wie in Abschnitt 2.4.4 und Anhang A.1.7.5 konkret berechnet wurde, beeinflusst der äussere Luftdruck das Verdunstungsgleichgewicht des Wassers kaum. Falls es keine dauerhaften Lufteinschlüsse gibt, ist daher zu erwarten, dass die unter Vakuum erhaltenen Gleichgewichts-Sorptionsisothermen mit den unter Atmosphärenbedingungen ermittelten Sorptionsisothermen näherungsweise übereinstimmen, allerdings bei wesentlich kürzerer Messzeit. Peralta (1995, S.15) gibt für seine Feuchtemessung an, dass sich die Einstellung des Gleichgewichts von 35 Tagen auf nur 3 Tage verkürzt.

<sup>74</sup> Man kann die Luftmoleküle auch als Einzelsysteme im Diffusions-Reaktionsprozess ansehen mit langsamer Reaktionsrate wegen einer hohen Diffusionsbarriere (vgl. Abschnitt 2.5).



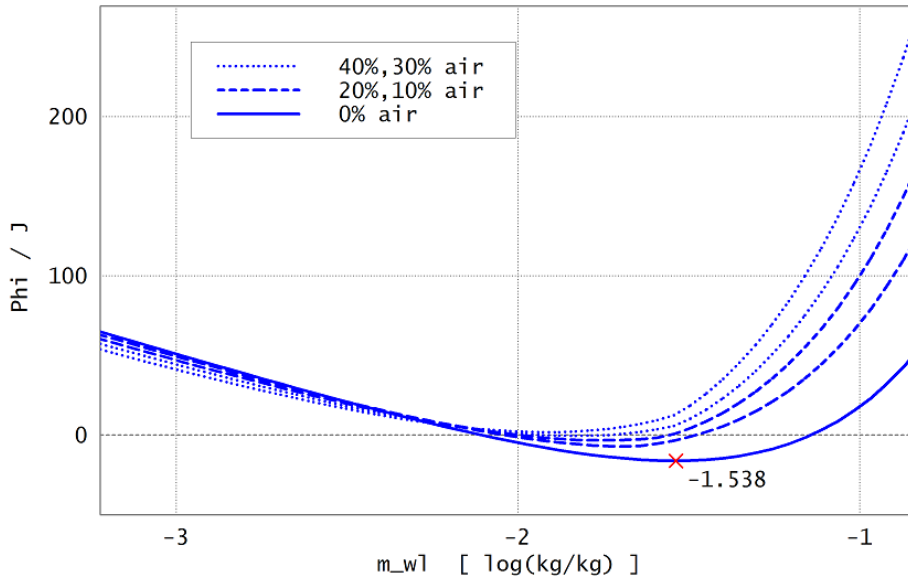


Abbildung 71. Kondensationspotential  $\Phi_{TD,\ell}$  in Joule bei Lufteinschluss als Funktion des Feuchtegehaltes  $m_{wl}$  in kg/kg für unterschiedliche Volumenanteile  $\theta_{al}$  der eingeschlossenen Luft am Kondensatvolumen in %. Als Randbedingungen werden Standardbedingungen und relative Luftfeuchte 80% RH angenommen.

### 3.4.3. Trocknungsprozesse

*Trocknungsverfahren charakterisiert durch Temperatur und Dampfdruck*

In diesem Abschnitt sollen die Trocknungsverfahren mit Hilfe des Kondensationspotentials genauer untersucht werden. Die Trocknung eines Materials kann man wie bekannt sowohl dadurch erreichen, dass man das Material bei einer geringeren relativen Luftfeuchte lagert, als auch dadurch, dass man es erhitzt (Ofentrocknung). Daneben gibt es noch eine Vielzahl von anderen in der Literatur beschriebenen Trocknungsverfahren. Eine umfassende Übersicht findet sich bei Aligizaki (2005, Kap.2.1.1). Weitere Quellen sind EN ISO 12570 (2000): Ofentrocknung, Espinosa (2004, S.23, 40, 62), Thomas et al. (1999, Kap.3.1), sowie Wikipedia (2008, „Gefriertrocknung“, „Trockeneis“).<sup>75</sup> In Tabelle 5 sind die in diesen Quellen beschriebenen Trocknungsprozesse mit ihren Randbedingungen und dem zugehörigen Dampfdruck  $p_{wg}$  aufgelistet.<sup>76</sup>

Die Verhältnisse bei der in dieser Arbeit (Kapitel 4) verwendeten Ofentrocknung sollen kurz genauer dargestellt werden. Drei Annahmen sind denkbar:

1. Der Ofen (ob konventioneller Backofen oder Umluftofen) ist dicht und die von den Proben verdampfte Feuchtemenge wird vernachlässigt. Dann bleibt beim Erhitzen der Anteil des

<sup>75</sup> Die Zahlenangaben zur Gefriertrocknung wurden Espinosa (2004) entnommen, es sind auch andere Varianten möglich, vgl. Aligizaki (2005). Entscheidend ist, dass in Stufe I das Wasser in der Probe eingefroren wird und dass während der eigentlichen Gefriertrocknung in Stufe II der Dampfdruck unter dem Tripelpunkt von Wasser liegt ( $p_{wg,T} = 6.1 \text{ mbar}$ ), damit das Wasser direkt vom festen in den gasförmigen Zustand übergeht (Sublimation). Der Sinn der Gefriertrocknung ist, zu verhindern, dass es während der Trocknung zu hohen Kapillarspannungen durch flüssiges Wasser im Porensystem und damit zu entsprechenden Strukturveränderungen des Materials kommt.

<sup>76</sup> Es ist der tatsächliche Dampfdruck angegeben. Bei allen Fällen ausser der Ofentrocknung befindet sich die Probe während der Trocknung bei Raumtemperatur mit 23°C. Dann ist der tatsächliche Dampfdruck mit dem „äquivalenten“ Dampfdruck von 23°C identisch.



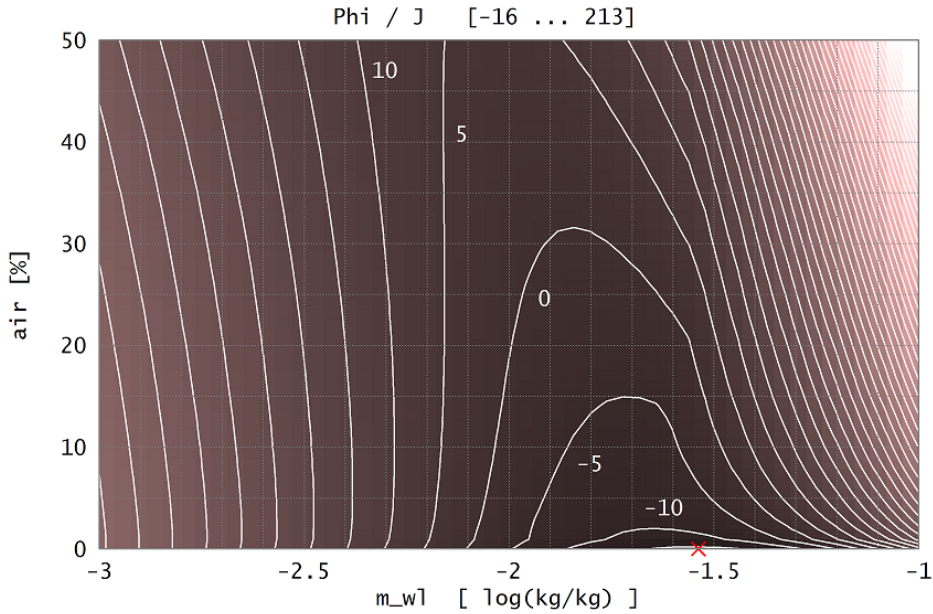


Abbildung 72. Kondensationspotential  $\Phi_{TD,\ell}$  in Joule bei einer relativen Feuchte  $\varphi = 80\%$  und Standardbedingungen. Nach rechts aufgetragen: Feuchtegehalt  $m_{wl}$  in  $\log(\text{kg}/\text{kg})$ . Nach oben aufgetragen: Volumenanteil  $\theta_{al}$  der eingeschlossenen Luft an der Kondensatphase in %.

Wasserdampfes am Dampf-Luft-Gemisch  $N_{wg}/N_g$  und das Verhältnis der Drücke  $p_{wg}/p_g$  konstant (ideale Gasgleichung). Es ist daher genau so gross, wie in dem Umgebungsraum, in welchem der Ofen steht. Somit gilt dann

$$\begin{aligned} p_{wg}/p_g &= p_{wg,room}/p_{g,room} \\ p_g &= p_{g,room} \\ \Rightarrow p_{wg} &= p_{wg,room} \end{aligned} \quad (3.166)$$

2. Die Luft im Ofen wird kontinuierlich durch erhitzte Luft aus dem Umgebungsraum ersetzt, um die von den Proben verdampfte Feuchte abzuführen. Es ergeben sich die gleichen Schlussfolgerungen wie bei (1.)
3. Der Ofen ist nicht dicht und es stellt sich ein Dampfdiffusionsgleichgewicht zwischen Ofen und umgebendem Raum ein. Geht man davon aus, dass der Dampfdruckgradient das treibende Potential der Diffusion ist, dann ergeben sich wiederum gleiche Dampfdrücke in Ofen und Umgebungsraum. Berücksichtigt man bei der grossen Temperaturdifferenz noch die

Wasserdampfdruck	Trocknungsverfahren
Abh. von Vakuum	Vakuum- oder Vakuumofentrocknung: Entfernung von Wasserdampf über Vakuum
0.0007 mbar (0.5 µm Hg)	„D-Trocknung“ (Dry-Ice-Drying): Vakuum + CO <sub>2</sub> -Trockeneis mit -79°C als Kältefalle für Wasserdampf; die Probe ist nicht gekühlt (23°C)
0.01 mbar (8 µm Hg)	„P-Trocknung“ (Perchlorat-Drying): Erst Vakuumtrocknung, dann Desikkator mit Magnesium-Perchlorat-Hydrat bei 23°C
0.01 mbar (8 µm Hg)	„Gefriertrocknung“ (Freeze Drying): I. tiefgefrieren (z.B. -40°C) II. Vakuum, Kühlschrankkondensator -60°C als Kältefalle für Wasserdampf, Probe bei 23°C III. Sekundärtrocknen, z.B. mit 105°C
≈ 14.05 mbar	Normale Ofentrocknung (45 - 105°C)
0.84 mbar, 3 % RH, 23°C	„Standardtrocknung“: Desikkator
3.1 mbar, 11 % RH, 23°C	Desikkator
14.05 mbar, 50 % RH, 23°C	Desikkator, Klimakammer

Tabelle 5. Unterschiedliche Trocknungsverfahren mit Randbedingungen und zugehörigem Dampfdruck  $p_{wg}$ . Umrechnungsbeziehungen: 1 µm Hg = 13.6/10000 mbar und 1 mbar = 100 Pa

Thermodiffusion, dann ist der Dampfdruck im Ofen etwas kleiner. Für 100°C ergibt sich:<sup>77</sup>

$$p_{wg} = 0.88 \cdot p_{wg,room} \quad (3.167)$$

Bei Referenzbedingungen erhält man aus allen drei Fällen also überschlägig

$$\begin{aligned} p_{wg} &\approx p_{wg,room} = p_{sat}(23^\circ\text{C}) \cdot 50\% \text{ RH} = 2340 \cdot 0.5 \text{ Pa} \\ &= 14.05 \text{ Pa} \\ &= 14.05 \text{ mbar} \end{aligned} \quad (3.168)$$

Der Dampfdruck im Ofen ist also temperaturunabhängig. Natürlich ist die relative Luftfeuchte im Ofen kleiner, weil bei höherer Temperatur der Sättigungsdampfdruck  $p_{sat}(T)$  zunimmt.

*Kondensationspotential und chemische Potentialdifferenz (Trocknungsintensität)*

Nachfolgend soll die Intensität der Trocknung mit dem thermodynamischen Kondensationspotential untersucht werden. Dieses ist nun bei beliebigen Temperaturen  $T$  auszuwerten. Es kann trotzdem wieder die übliche einfache Formel (Abschnitt 2.4.3, Gl.2.243) für das Kondensationspotential bei Referenzbedingungen ( $T_0, p_{g0}, p_{wg,sat}$ ) verwendet werden: Bei deren Herleitung wurden keine Annahmen zur Grösse von  $T_0$  und  $p_{g0}$  gemacht. Man kann also oBdA annehmen,

<sup>77</sup> Nach DIN EN ISO 13788 (2001) ist das treibende Potential für die Dampfdiffusion der Dampfdruckgradient (unabhängig von der Temperatur). Hinzu kommt jedoch die Thermodiffusion, welche bei der grossen Temperaturdifferenz zwischen Ofen und umgebendem Raum nicht vernachlässigt werden kann. Nach Bednar (2000) und Funk, Ghazi-Wakili (2008, Gl.68) ist der korrekte Gradient, welcher auch die Thermodiffusion berücksichtigt, beim idealen Gas  $p_{wg}/\sqrt{T}$ . Bei Gleichgewicht muss diese Grösse in Ofen und Umgebung identisch sein. Damit ergibt sich für 100°C = 373.15 K:

$$p_{wg}/p_{wg,room} = \sqrt{T_{room}}/\sqrt{T} = \sqrt{293.15/373.15} = 0.88$$

Bei Diffusionsgleichgewicht beträgt der Dampfdruck  $p_{wg}$  im Ofen 88% des umgebenden Dampfdrucks.

dass die Referenztemperatur nun bei dem beliebigen Wert  $T$  liegt und der Gasdruck bei dem beliebigen Wert  $p_g$ . Dann ergibt sich:

$$\begin{aligned}\Phi_{TD,\ell}(T, p_{wg}, p_g, M_{wl}) \\ = \Delta U_{pores,\ell}(M_m, M_{wl}) - R_w T \cdot \ln \left( \frac{p_{wg}}{p_{wg,sat}(T, p_g)} \right) \cdot M_{wl}\end{aligned}\quad (3.169)$$

Der Gleichgewichts-Feuchtegehalt ist durch das Minimum des Kondensationspotentials  $\partial\Phi_{TD,\ell}/\partial M_{wl} = 0$  vorgegeben. Dafür lässt sich schreiben:

$$\begin{aligned}\Phi_{TD,\ell} &= \Delta U_{pores,\ell}(M_{wl}, M_m) + \Phi_{TD,free,\ell}(T, p_{wg}, p_g, M_{wl}) \\ \partial\Phi_{TD,\ell}/\partial M_{wl} &= \partial\Delta U_{pores,\ell}/\partial M_{wl} + \partial\Phi_{TD,free,\ell}/\partial M_{wl}\end{aligned}\quad (3.170)$$

Wenn die Porenwechselwirkungsenergie von  $T, p_{wg}, p_g$  unabhängig ist, dann erfolgt der Einfluss der Randbedingung nur über die Ableitung  $\partial\Phi_{TD,free,\ell}/\partial M_{wl}$  des freien Kondensationspotentials. Es stellt sich die Frage, was dieser Term physikalisch bedeutet. Nach Abschnitt 2.3.3 kann das Kondensationspotential auch geschrieben werden als

$$\Phi_{TD,\ell} = \mu_{mass,m\ell} M_{m\ell} + (\mu_{mass,w\ell} - \mu_{mass,wg}) M_{wl}\quad (3.171)$$

Ohne Porenwechselwirkung ist  $\mu_{mass,free,m\ell} = 0$ . Für das freie Kondensationspotential gilt daher:

$$\begin{aligned}\Phi_{TD,free,\ell}(M_{wl}, p_{wg}, p_g, T) &= (\mu_{mass,free,w\ell} - \mu_{mass,wg}) M_{wl} \\ \partial\Phi_{TD,free,\ell}/\partial M_{wl} &= \mu_{mass,free,w\ell}(T) - \mu_{mass,wg}(T, p_{wg}, p_g)\end{aligned}\quad (3.172)$$

Massgeblich für die Stärke der Trocknung ist also nicht der Dampfdruck  $p_{wg}$ , sondern die Differenz der chemischen Potentiale, berechnet ohne Porenwechselwirkung. Dies entspricht einer Verdampfung von freiem Wasser mit Druck- und Temperaturgleichgewicht, sowie Verdampfungsungleichgewicht  $\mu_{mass,free,w\ell} <> \mu_{mass,wg}$  bei gegebenen Randbedingungen  $(T, p_{wg}, p_g)$ . Durch Vergleich mit dem Kondensationspotential ergibt sich schliesslich

$$\begin{aligned}\mu_{mass,free,w\ell}(p_g, T) - \mu_{mass,wg}(p_{wg}, T) \\ = -R_w T \cdot \ln \left( \frac{p_{wg}}{p_{wg,sat}(T, p_g)} \right)\end{aligned}\quad (3.173)$$

Dieses Ergebnis kann man auch auf anderem Wege erhalten. Für das Verdunstungsgleichgewicht der freien Flüssigkeit müssen die chemischen Potentiale von Flüssig- und Gasphase identisch sein:<sup>78</sup>

$$\mu_{mass,free,w\ell}(T) = \mu_{mass,wg}(T, p_{wg,sat}(T, p_g))\quad (3.174)$$

In der Gasphase ( $wg$ ) kann die chemische Potentialdifferenz dann wie üblich aus der Gibbs-Duhem-Gleichung hergeleitet werden:

$$\begin{aligned}-dT s_{wg} + dp_{wg} v_{wg} - d\mu_{mass,wg} M_{wg} &= 0 \\ \Leftrightarrow d\mu_{mass,wg} &= -dT \cdot s_{wg} + dp_{wg} \cdot v_{wg}\end{aligned}\quad (3.175)$$

<sup>78</sup> Es sei daran erinnert, dass  $p_{wg,sat}$  als Gleichgewichtsdampfdruck der freien Kondensatphase definiert ist. Streng genommen müsste man eigentlich den Sättigungsdampfdruck als  $p_{free,wg,sat}$  bezeichnen. Der Gleichgewichtsdampfdruck beim porösen Medium wäre dann um die Gleichgewichts-Luftfeuchte  $\varphi$  nach der Kelvin-Gleichung erniedrigt:  $p_{wg,sat} = p_{free,wg,sat} \cdot \varphi$ . Der Index „sat“ würde dann ganz allgemein das Verdunstungsgleichgewicht bezeichnen, sowohl im Porensystem, als auch bei der freien Flüssigkeit.

Einsetzen der idealen Gasgleichung und Aufintegration liefert:

$$\begin{aligned}
 & \mu_{mass, wg}(T, p_{wg, sat}(T, p_g)) - \mu_{mass, wg}(T, p_{wg}) \\
 &= \int_{p_{wg}}^{p_{wg, sat}} v_{wg} \cdot dp_{wg} \quad | \quad p_{wg} \cdot V_{wg} = M_{wg} \cdot R_w \cdot T \\
 &= R_w \cdot T \cdot \int_{p_{wg}}^{p_{wg, sat}} p_{wg}^{-1} \cdot dp_{wg} \\
 &= -R_w \cdot T \cdot \ln(p_{wg} / p_{wg, sat}(T, p_g))
 \end{aligned} \tag{3.176}$$

Das ist das gleiche Ergebnis wie zuvor. Erfreulicherweise wurde bei dieser Herleitung nirgendwo Annahmen über die Kondensatphase benötigt, sondern nur das ideale Gasgesetz für die Gasphase ( $wg$ ). Der Ausdruck ist sogar noch bei Eis anwendbar.

Schliesslich kann man noch den vollständigen Ausdruck für das Kondensationspotential im linearen Modell betrachten (Abschnitt 2.4.3), bei dem sich Referenzzustand und aktueller Zustand unterscheiden. Zur Vereinfachung soll jedoch  $p_g = p_{g0}$  angenommen werden und die Abhängigkeit des Sättigungsdampfdruckes  $p_{wg, sat}$  vom Gasdruck wird vernachlässigt. Das ist realistisch für Gasdrücke zwischen  $p_g = p_{wg}$  (Vakuum) und  $p_g = 1 \text{ atm}$  (Atmosphärendruck), vgl. Abschnitt 2.4.4. Dann ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 & \Phi_{TD, \ell}(T, T_0, p_{wg}, p_{g,0}, M_{w\ell}) \\
 &= \Delta U_{pores, \ell}(M_m, M_{w\ell}) - R_w T \cdot \ln\left(\frac{p_{wg}}{p_{wg, sat}(T_0)}\right) \cdot M_{w\ell} \\
 &+ \left[ (c_{p, w\ell} - c_{p, wg}) \cdot \left( (T - T_0) - T \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \right) \right. \\
 &\quad \left. + r(T_0, p_{g,0}) \cdot \left( \frac{T}{T_0} - 1 \right) \right] \cdot M_{w\ell}
 \end{aligned} \tag{3.177}$$

Die obere Zeile ist identisch mit dem zuvor betrachteten allgemeinen Ausdruck für das Kondensationspotential, nur dass jetzt der Sättigungsdampfdruck  $p_{wg, sat}(T_0)$  bei der Referenztemperatur  $T_0$  bestimmt wird und nicht bei der Temperatur  $T$ . Dafür ist ein grosser Term abhängig von der Temperatur  $T$  hinzugekommen. Dieser schätzt die Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdruckes ab, mit Hilfe der Verdampfungsenthalpie  $r$  und mit konstanten Wärmekapazitäten  $c_{p, w\ell}$  und  $c_{p, wg}$ . Gleichsetzen des allgemeinen und des linearen Ausdrucks für das Kondensationspotential und Auflösen nach dem Sättigungsdampfdruck liefert:

$$\begin{aligned}
 & \frac{p_{wg, sat}(T)}{p_{wg, sat}(T_0)} \\
 &= \exp \left( \frac{1}{R_w T} \cdot \left[ (c_{p, w\ell} - c_{p, wg}) \cdot \left( (T - T_0) - T \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \right) \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + r(T_0, p_{g,0}) \cdot \left( \frac{T}{T_0} - 1 \right) \right] \right)
 \end{aligned} \tag{3.178}$$

Die einzige vereinfachende Annahme sind die konstanten Wärmekapazitäten  $c_{p, w\ell}$  und  $c_{p, wg}$ . Die Grafik 73 zeigt den Sättigungsdampfdruck  $p_{wg, sat}(T)$  nach unterschiedlichen Literaturquellen und nach der soeben bestimmten linearen Näherung. Die Parameter wurden bereits in Abschnitt 2.4.4 angegeben. Zusätzlich findet sich eine Polynomnäherung für den Sättigungsdampfdruck über

Wasser und Eis bei Sonntag & Heinze (1982).<sup>79</sup>

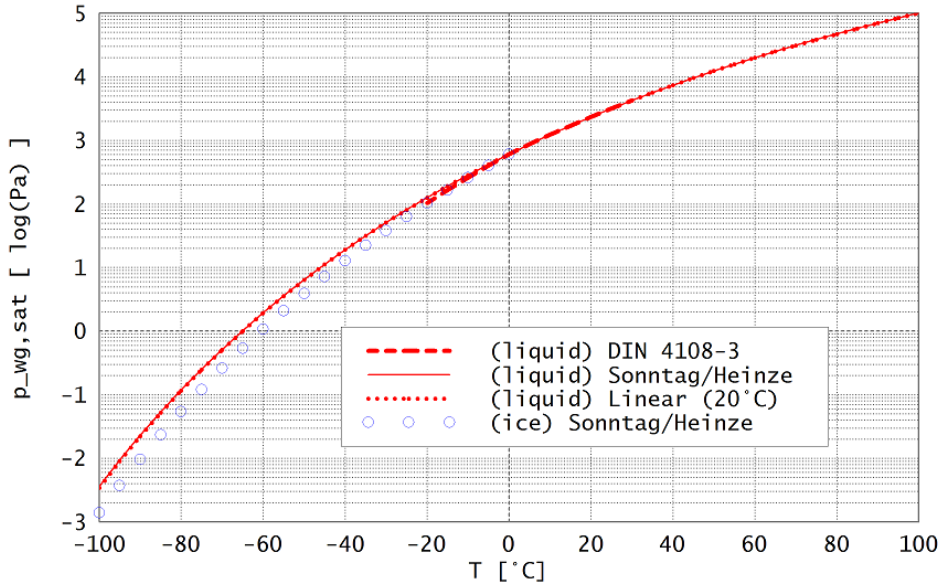


Abbildung 73. Sättigungsdampfdruck  $p_{wg,sat}$  in  $\log(\text{Pa})$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  in  $^{\circ}\text{C}$  für Wasser und Eis nach unterschiedlichen Literaturquellen und nach dem linearen Modell. Die y-Achse ist logarithmisch; dem Wert von 3 bei ca.  $10^{\circ}\text{C}$  entsprechen 1000 Pa.

Man sieht, dass die hier berechnete Kurve nach dem linearen Modell und die Kurve nach Sonntag und Heinze (1982) erstaunlich genau übereinstimmen. Möglicherweise haben diese Autoren ebenfalls eine Formel mit konstanten Wärmekapazitäten zugrundegelegt. Die Kurve von Eis liegt unter der Kurve von Wasser. Das ist logisch: Eis ist unter  $0^{\circ}\text{C}$  der stabile Zustand mit einer betragsmässig grösseren Bindungsenergie der Wassermoleküle. Das chemische Potential  $\mu_{w,ice}$  liegt niedriger als das chemische Potential des flüssigen Wassers  $\mu_{wl}$  und die Energiebarriere der Verdampfung ist grösser. Demzufolge muss das Eis einen geringeren Sättigungsdampfdruck haben (Anhang A.1.10.3). Das flüssige Wasser kann als metastabiler Zustand jedoch auch existieren: Hysteresis des Gefrierens bzw. Gefrierpunktniedrigung. Bei  $0^{\circ}\text{C}$  sind die chemischen Potentiale von Wasser und Eis identisch und die Sättigungsdampfdrücke sind gleich. Die Kurve nach DIN 4108-3 bzw. DIN EN ISO 13788 ist ebenfalls dargestellt. Sie wird nur für einen kleineren Wertebereich angegeben und ist für  $T > 0$  mit den übrigen Kurven identisch, für  $T < 0$  liegt sich dicht bei der Kurve für Eis.

Die chemische Potentialdifferenz kann nun in Abhängigkeit von Temperatur  $T$  und Sättigungsdampfdruck  $p_{wg,sat}(T)$  angegeben werden. Für Temperaturen  $< 0$  wird der Sättigungsdampf-

<sup>79</sup> Sonntag & Heinze (1982), zitiert nach Wikipedia (2008, „Water (data page)“). Die angegebenen Funktionen sind:

$$\begin{aligned} \ln(p_{wg,sat(l)}(T) / \text{Pa}) &= -6094.4642 \cdot (T/K)^{-1} + 21.1249952 - 2.724552 \cdot 10^{-2} \cdot (T/K) \\ &\quad + 1.6853396 \cdot 10^{-5} \cdot (T/K)^2 + 2.4575506 \cdot \ln(T/K) \\ \ln(p_{wg,sat(i)}(T) / \text{Pa}) &= -5504.4088 \cdot (T/K)^{-1} - 3.5704628 - 1.7337458 \cdot 10^{-2} \cdot (T/K) \\ &\quad + 6.5204209 \times 10^{-6} \cdot (T/K)^2 + 6.1295027 \cdot \ln(T/K) \end{aligned}$$

Dabei wird Vakuum angenommen mit  $p_g = p_{wg}$ . Der Temperaturbereich liegt bei  $-100^{\circ}\text{C} < T < 100^{\circ}\text{C}$  für die Flüssigphase ( $wl$ ) und bei  $0^{\circ}\text{C} < T < 100^{\circ}\text{C}$  für das Eis ( $w,ice$ ).

druck von Eis verwendet. Auf der x-Achse von Abbildung 74 ist die Temperatur aufgetragen,

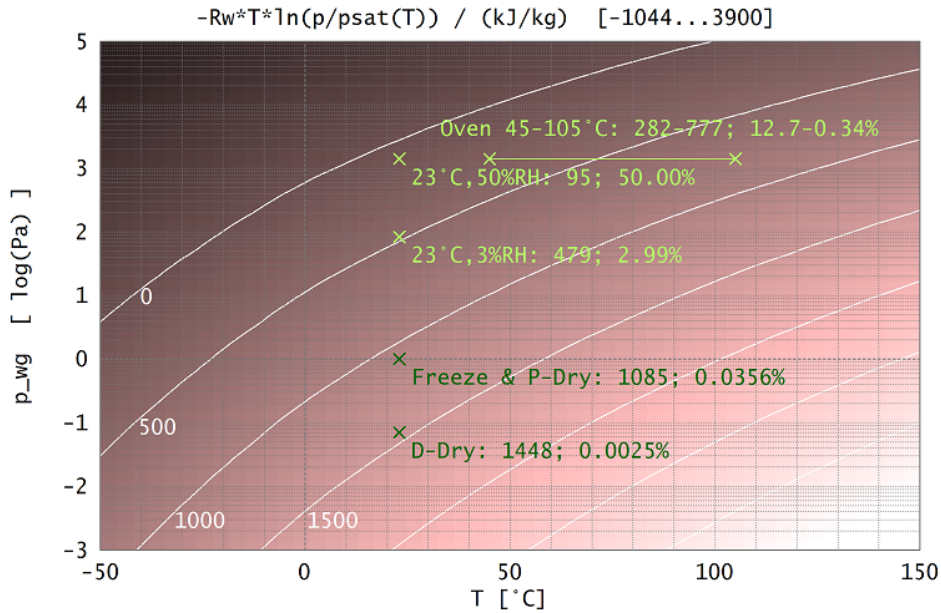


Abbildung 74. Chemische Potentialdifferenz  $\mu_{free,wl} - \mu_{wg}$  in kJ/kg in Abhängigkeit vom Dampfdruck in log(Pa) und von der Temperatur in °C. Die Konturen zeigen Linien mit gleicher Trocknungsintensität bzw. gleicher Äquivalentluftfeuchte. Die Trocknungsverfahren aus Tabelle 5 sind eingetragen, jeweils mit Trocknungsintensität in kJ/kg und Äquivalentluftfeuchte  $\varphi_{equiv}$  (23 °C in %).

auf der y-Achse der Dampfdruck. Die Kurven der Höhenliniendarstellung geben Linien gleicher chemischer Potentialdifferenz bzw. gleicher Trocknungsintensität an. Wie man der Grafik entnimmt, haben die unterschiedlichen Verfahren chemische Potentialdifferenzen von 282 kJ/kg (Ofentrocknung 45 °C) bis 1448 kJ/kg (D-Trocknung).<sup>80</sup>

Eine Trocknungsintensität von 0 kJ/kg entspricht  $p_{wg} = p_{wg,sat}(T)$ , also 100% RH und stellt somit die minimale Trocknung bzw. maximale Befeuchtung dar.<sup>81</sup>

Der Gradient des Kondensationspotentials  $\partial\Phi_{TD,\ell}/\partial M_{w\ell}$  ist die treibende thermodynamische Kraft der Trocknung. Bei einer Nichtgleichgewichtsverdampfung gibt er die irreversible Entropiezunahme des Gesamtsystems  $\Sigma_{tot} = \Sigma + \Sigma_{env}$  an. Die chemische Potentialdifferenz bzw. Trocknungsintensität ist der Anteil davon, welcher durch die Randbedingung  $(p_{wg}, p_g, T)$  hervorgerufen wird. Das Ziel, die Trocknung durch eine einzige Kenngrösse zu beschreiben, kann jedoch nicht nur mit der chemischen Potentialdifferenz  $\mu_{mass,free,wl} - \mu_{mass,wg}$  erreicht werden. Im Prinzip kann man beliebige Funktionen der chemischen Potentialdifferenz bilden, sofern diese monoton sind und nicht von den Randbedingungen abhängen. Beispielsweise kann man die in

<sup>80</sup> Die Lagerung bei 50% RH wird nicht mehr als Trocknung angesehen.

<sup>81</sup> Negative Trocknungsintensitäten würden einem übersättigten Dampfdruck  $p_{wg} > p_{wg,sat}$  entsprechen, welcher nur bei einer hysteretischen Kondensationsverzögerung möglich ist, die sicher nicht zu einer Erhöhung des Feuchtegehaltes im Material führen würde.



der Literatur bekannte Äquivalentluftfeuchte konstruieren:

$$\begin{aligned} \varphi_{equiv}(p_{wg}, T; T_0) &= \exp\left(\frac{\mu_{mass, free, wl} - \mu_{mass, wg}}{-R_w \cdot T_0}\right) \\ &= \exp\left(\frac{T}{T_0} \cdot \ln\left(\frac{p_{wg}}{p_{wg, sat}(T)}\right)\right) \end{aligned} \quad (3.179)$$

Man sieht, dass der Ausdruck für  $T = T_0$  mit der wahren relativen Luftfeuchte  $\varphi = \varphi_0$  zusammenfällt, d.h.

$$\varphi_{equiv}(T = T_0) = \varphi(T_0) \quad (3.180)$$

Die äquivalenten Luftfeuchten von Verfahren mit gleicher Trocknungsintensität sind identisch. In der obigen Abbildung sind zu den Trocknungsverfahren die äquivalenten Luftfeuchte  $\varphi_{equiv}(T_0 = 23^\circ\text{C})$  angegeben. Eine Ofentrocknung mit  $T = 105^\circ\text{C}$  und  $p_{wg} = p_{wg, room}$  entspricht demnach einer Desikkatortrocknung mit  $T = T_0 = 23^\circ\text{C}$  und relativer Luftfeuchte  $\varphi = 0.34\%$ . Die berechnete äquivalente Luftfeuchte der Gefriertrocknung,  $\varphi_{equiv} = 0.0356$  ist in Übereinstimmung mit Espinosa (2004, S.40).

Man berechnet auch sehr einfach den äquivalenten Dampfdruck:

$$p_{wg, equiv} = \varphi_{equiv} / p_{wg, sat}(T_0) \quad (3.181)$$

Sehr interessant ist der Kapillardruck. Aufgrund der Kelvin-Gleichung gilt:

$$\begin{aligned} p_c &= -\rho_{free, wl} \cdot R_w \cdot T \cdot \ln(p_{wg} / p_{wg, sat}(T)) \\ &= \rho_{free, wl} \cdot (\mu_{mass, free, wl} - \mu_{mass, wg}) \\ &= p_{c, equiv} \end{aligned} \quad (3.182)$$

Wenn die Kondensatdichte konstant ist, d.h.  $\rho_{wl}(T, p_{wg}, p_g, m_{wl}) = \rho_{free, wl}$ , dann ist der Kapillardruck eine direkte Funktion der chemischen Potentialdifferenz und gibt daher eindeutig die Trocknungsintensität an. Das ist auch der Grund, warum die Sorptionskurven in der Form  $m_{wl}(p_c)$  die geringste Temperaturabhängigkeit besitzen.

*Temperaturabhängige Porenwechselwirkung und Trocknungshysteresis*

Es soll nun untersucht werden, wo die Grenzen der Aussage liegen, dass die Gleichgewichtsfeuchtegehalte des Materials und die treibenden Kräfte der Verdampfung alleine durch die Trocknungsintensität bestimmt sind. Die allgemeinste Formel zum Kondensationspotential lautet:

$$\begin{aligned} \Phi_{TD, \ell}(T, p_{wg}, p_g, M_{wl}, M_m) \\ = \Delta f_{pores, wl}(T, p_g, m_{wl}) \cdot M_m - R_w T \cdot \ln\left(\frac{p_{wg}}{p_{wg, sat}(p_g, T)}\right) \end{aligned} \quad (3.183)$$

$\Delta f_{pores, wl}$  ist nun die freie spezifische Porenwechselwirkungsenergie. Diese Gleichung lässt sich ableiten alleine aufgrund der angenommenen Zustandsgrößen und Austauschprozesse, sowie der Homogenität des Systems.<sup>82</sup> Für die Kondensatphase werden noch keinerlei Zustandsgleichungen

<sup>82</sup> Ist ein einziger Wassergehalt  $M_{wl}$  zur Beschreibung des Systemzustandes nicht ausreichend, muss es in mehrere Untersysteme unterteilt werden (siehe Abschnitt 3.5.3f.). Bei einem nicht-inerten Festkörper muss auch untersucht werden, ob die Porenwechselwirkung allein als Funktion der Zustandsgrößen der Kondensatphase ausgedrückt werden kann.



benötigt, weder Van-der-Waals, noch lineares Modell, noch konstante Dichte  $\rho_{free,wel}$ . Die Formel funktioniert also auch bei Mikroporensorption, bei Eis oder in Polymerlösungen bei Holz usw. Lediglich die Gasphase wird als ideales Gas angenommen. In der Freien Energie  $\Delta f_{pores,wel}$  sind nun sowohl Porenwechselwirkungsenergie also auch Entropie berücksichtigt. Man entnimmt der Formel: Wenn der Einfluss des Gasdruckes  $p_g$  auf den Sättigungsdampfdruck und auf Energie, Entropie und freie Energie der Kondensatphase vernachlässigt werden kann, dann fällt nur ein nicht berücksichtigter Effekt auf, nämlich:

- Die Temperaturabhängigkeit der freien Porenwechselwirkungsenergie: Bei konstanter Trocknungsintensität kann sich die Porenwechselwirkung temperaturabhängig verändern.

Im Beispiel des Kapillarkondensationsmodells ist eine Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung gegeben, möglicherweise auch eine thermische Dehnung des Materials und damit eine Veränderung der Porengrößenverteilung. Die freie Porenwechselwirkungsenergie ist direkt durch die gemessene Oberflächenspannung gegeben:

$$\Delta F_{pores,wel} = -A_{\ell s}(T, M_{wl}, M_m) \cdot \sigma_{\ell g}(T) \quad (3.184)$$

Bei einem Anstieg der Temperatur von 0°C auf 50°C ändert sich die Oberflächenspannung um -9.9%. Die Änderung der Oberfläche kann durch den Flächenausdehnungskoeffizienten  $\beta$  geschätzt werden. Für Feststoffe beträgt sie nicht mehr als 0.2%, bei Wasser beträgt sie ca. 2.25%.<sup>83</sup> Auf weitergehende Betrachtungen zur Temperaturabhängigkeit der Porenwechselwirkung soll hier verzichtet werden.

Selbst wenn das Kondensationspotential korrekt bestimmt wurde, ergibt sich, dass bei hysteretischer Feuchtespeicherung der Feuchtegehalt nicht notwendig dem Gleichgewicht bzw. dem globalen Minimum des Kondensationspotentials entspricht. Es spielt nicht nur die thermodynamische Kraft eine Rolle, welche durch die Trocknungsintensität gegeben ist, sondern nach Abschnitt 2.5 auch die Leitfähigkeit bzw. die Reaktionsratenkonstante  $k_{diff+react}$  des Diffusions-Reaktionsprozesses. Diese hängt nicht nur von der Trocknungsintensität ab. Beispiele sind

- Das Sieden von Wasser bei  $T > 100^\circ\text{C}$ . Der Dampfdruck  $p_{wg}$  entspricht dem Atmosphärendruck  $p_g$ . Dadurch kann das Wasser nicht mehr nur an der Oberfläche verdampfen, sondern innerhalb der Flüssigkeit. Die Diffusionsrate  $k_{diff}$  erhöht sich schlagartig. Dieser Effekt wird auch bei der 105°C-Ofentrocknung ausgenutzt.
- Wenn mehrere metastabile Zustände beim Kondensationspotential vorliegen, kann das System durch thermische Energie die Barriere zwischen den Zuständen überwinden, siehe z.B. das Beispiel im Zusammenhang mit der Kapillarkondensation (Abschnitt 3.4.1.2). Wichtigstes Beispiel ist aber die Chemisorption bzw. chemische Reaktion. Diese ist definiert durch eine Barriere mit positiver Porenwechselwirkungsenergie (Aktivierungsenergie, siehe Abschnitt 3.1.4). Dann ist - wie bekannt - neben der chemischen Potentialdifferenz immer eine gewisse thermische Energie erforderlich, um die Barriere zu überwinden. Dies gilt sowohl für die Dehydratation bei der Trocknung, als auch für die Hydratation bei der Befeuchtung. Das wird in Abschnitt 3.4.3 am Beispiel genauer dargestellt.

Bei hysteretischen Systemen tritt also die Temperatur neben der Trocknungsintensität als unabhängiger Faktor auf, welcher das Sorptionsverhalten über die Reaktionsrate beeinflusst.

<sup>83</sup> Temperaturabhängige Oberflächenspannung  $\sigma_{\ell g}(T)$  nach Stöcker (1994, S.166). Für die Flächenänderungskoeffizienten nach Stöcker (1994, S.488) gilt  $\beta = 2 \cdot \alpha$  und  $\beta = 2/3 \cdot \gamma$  wobei  $\alpha$  der lineare Ausdehnungskoeffizient ist und  $\gamma$  der Volumenausdehnungskoeffizient. Typische Werte liegen zwischen  $\alpha = 3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  und  $20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  in Feststoffen (incl. Baustoffen) und bei  $\gamma = 3 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  bei flüssigem Wasser. Bei einer Temperaturdifferenz von 50K gilt

$$\begin{aligned} \Delta A / A_{solid,min} &= 2 \cdot 3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \cdot 50 \text{ K} \cdot 100\% &= 0.03\% \\ \Delta A / A_{solid,min} &= 2 \cdot 20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \cdot 50 \text{ K} \cdot 100\% &= 0.2\% \\ \Delta A / A_{liquid} &= 3/2 \cdot 3 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \cdot 50 \text{ K} \cdot 100\% &= 2.25\% \end{aligned}$$

#### 3.4.4. Chemisorption und chemische Reaktion

Die Chemisorption und die chemische Reaktion wurden bereits in Abschnitt 45 eingeführt. Entscheidend für die hier durchgeführte Modellierung ist die Aktivierungsenergiebarriere auf molekularer Ebene, welche von den Reaktionspartnern zu überwinden ist. Als Beispiel soll hier die Hydroxylierung einer silikatischen Porenoberfläche betrachtet werden. Der entsprechende Feuchtesorptionsvorgang lässt sich nach einem Review von Hartley (1992) durch das „Cluster-Modell“ beschreiben. Es ist in Abbildung 75 dargestellt. Das System ist in Einzelsysteme unterteilt, von denen jedes

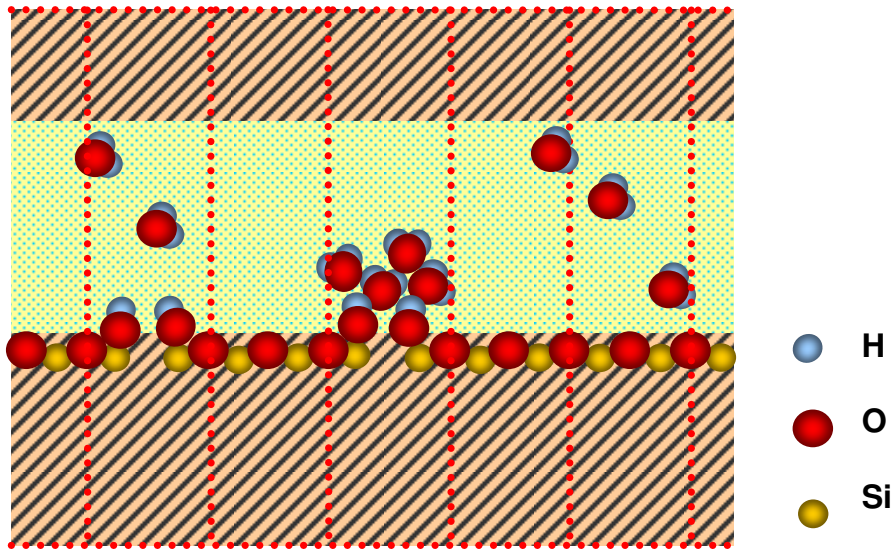


Abbildung 75. Silikatoberfläche mit Hydroxylierungsreaktion im porösen Medium. Darstellung nach der Cluster-Theorie (Hartley, 1992).

genau einen Platz für die Hydroxylierungsreaktion enthalten soll. Dort wird die Silikatbindung aufgebrochen und es werden zwei Hydroxylgruppen angelagert, wie dies in Abschnitt 3.1.4 dargestellt wurde. Die hydroxylierte Silikatoberfläche ist stärker hydrophil als die nicht hydroxylierte Oberfläche. An Orten wo die Hydroxylierung stattgefunden hat, kann sich ein „Cluster“ von weiteren Wassermolekülen anlagern. Das chemisch gebundene Wasser wirkt also als Kondensationskeim.

Ähnlich wie bei der Tintenflaschenpore und der beidseits offenen Pore soll nun der Systemzustand in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt betrachtet werden. Es sollen zwei unterschiedliche Modellvorstellungen betrachtet werden: (1) Die nicht hydroxylierte Oberfläche ist stark hydrophob; die Anlagerung von weiterem kondensiertem Wasser erfolgt erst, wenn die Oberfläche hydroxyliert wurde. (2) Sowohl an die hydroxylierte Oberfläche wie an die nicht hydroxylierte Oberfläche kann sich weiteres Wasser anlagern, wobei die Bindungsenergie an der hydroxylierten Oberfläche jedoch grösser ist. Diese Varianten sind in Abbildung 76 dargestellt. Man sieht, dass beim Modell (1) der Systemzustand eine eindeutige Funktion des Wassergehaltes  $m_{w\ell}$  ist. Bei Modell (2) kommt es zuerst zur Wasseranlagerung an die Oberfläche, danach wird die Oberfläche durch das kondensierte Wasser hydroxyliert. Bei der Trocknung hingegen bleibt die Hydroxylierung der Oberfläche erhalten. Der Systemzustand ist nicht mehr eindeutig durch einen Wassergehalt beschrieben, stattdessen bräuchte man zwei unabhängige Zustandsgrößen: chemisch gebundenen Wassergehalt und zusätzlich physisorbiertes Wasser.

Nachfolgend sollen die Porenwechselwirkungsenergie und das Kondensationspotential für den einfacheren Modellfall (1) berechnet werden.

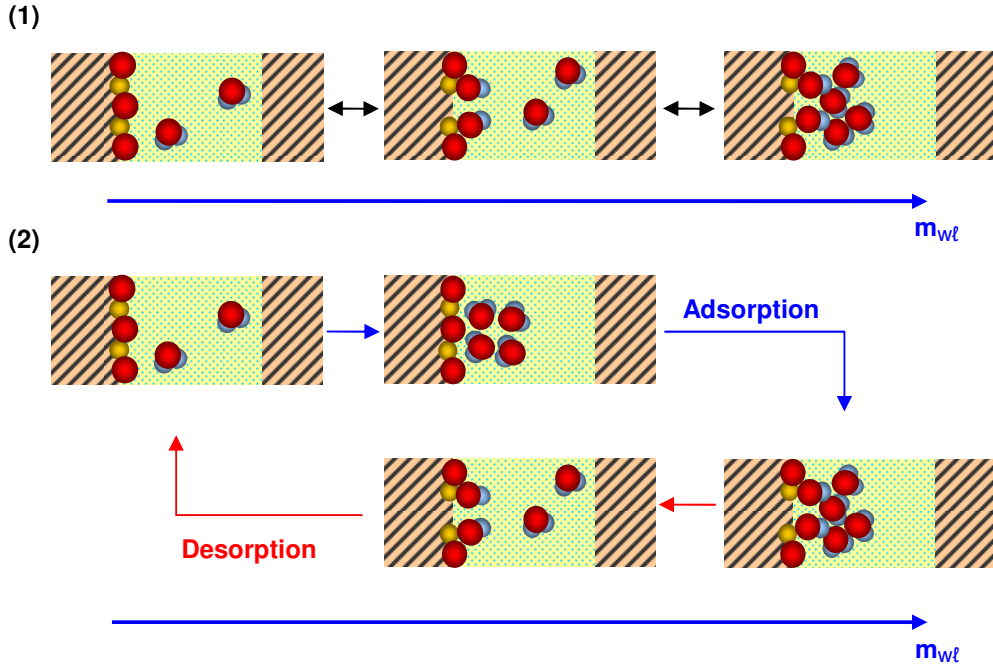


Abbildung 76. Zwei unterschiedliche Modelle zum Prozessverlauf der Hydroxylierung einer Silikatoberfläche. (Erläuterung siehe Text.)

Das erste Molekül hat bei der von Masini et al. (2002) betrachteten amorphen Silikatoberfläche eine Energiebarriere von mindestens  $+0.32 \text{ eV}$  zu überwinden. Diese Energie wird jedoch abgesenkt dadurch, dass das Molekül sich vor der Reaktion in einer energetisch günstigen Position an die Oberfläche anlagert. Diese Physisorptionsenergie wird von Masini mit  $-0.11 \text{ eV}$  angegeben. Zusammen ergibt sich dann eine effektive Energiebarriere von

$$\epsilon_{\text{barrier}} = 0.32 - 0.11 \text{ eV} = 0.21 \text{ eV} \quad (3.185)$$

Die Bindungsenergie der Hydratisierung wird von Masini mit  $-1.7 \text{ eV}$  angegeben:

$$\epsilon_{\text{bind}} = -1.70 \text{ eV} \quad (3.186)$$

Die Energiewerte  $\epsilon_{\text{bind}}, \epsilon_{\text{barrier}}$  der Reaktion können auch mit der thermischen Energie  $U_{\text{therm}}$  der Wassermoleküle verglichen werden. Diese gibt man dann am besten auch in eV an:

$$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}; \quad eV = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}; \quad \epsilon_{\text{therm}} = f/2 \cdot k \cdot T$$

$$\epsilon_{\text{therm}}[\text{eV}] = \frac{f}{2} \cdot \frac{1.38 \times 10^{-23}}{1.602 \times 10^{-19}} \cdot T[\text{K}] \quad (3.187)$$

Für Wasserdampf bei Referenzbedingungen ( $f = 6, T = 293 \text{ K}$ ):

$$\epsilon_{\text{therm}}(20^\circ\text{C}) = 0.075 \text{ eV} \quad (3.188)$$

Die thermisch zur Verfügung stehende Energie ist bei Raumtemperatur also deutlich kleiner als die Energiebarrieren der Reaktion.

Man kann nun eine chemische Bindungsenergiefunktion für das Molekül konstruieren, z.B. durch die Kombination aus einer Gauss-Glockenkurve für die Energiebarriere und einer Stufenfunktion (z.B. die Gauss'sche Fehlerfunktion) für die chemische Bindungsenergie  $U_{chem}$ . Die folgende Modellfunktion wird im Folgenden verwendet:

$$U_{chem}(N_{\#}) = \epsilon_{barrier} \cdot e^{-\left(\frac{N_{\#}-0.5}{0.15}\right)^2} + \epsilon_{bind} \cdot \left(-\frac{1}{2}\right) \cdot \left(\operatorname{erf}\left(\frac{N_{\#}-0.75}{0.1}\right) + 1\right) \quad (3.189)$$

Dabei ist  $N_{\#}$  die absolute Zahl der gebundenen / kondensierten Moleküle,  $\operatorname{erf}$  ist die Gauss'sche Fehlerfunktion, definiert als

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^x e^{-x'^2} dx' \quad (3.190)$$

Die chemische Bindungsenergiefunktion ist in Abbildung 77 gezeigt. Wenn ein Molekül halb

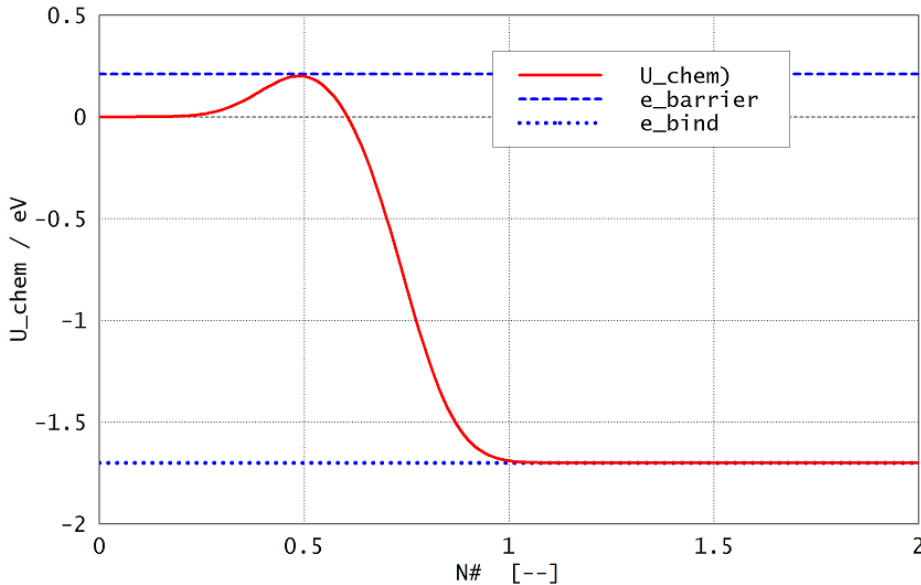


Abbildung 77. Chemische Bindungsenergie in eV in Abhängigkeit der absoluten Zahl  $N_{\#}$  der Moleküle. Ausserdem sind die Energiebarriere  $\epsilon_{barrier}$  und die chemische Bindungsenergie  $\epsilon_{bind}$  eingezeichnet.

gebunden ist, wird die Energiebarriere maximal und hat die Höhe der Barrierenenergie  $\epsilon_{barrier}$ , bei einem ganzen gebundenen Molekül sinkt die chemische Energie auf die Bindungsenergie  $\epsilon_{bind}$  ab. Man beachte, dass die angenommenen Werte  $\epsilon_{barrier}$  und  $\epsilon_{bind}$  nur für das Silikatmaterial von Masini et al. (2002) gelten; andere Materialien können sehr wohl andere Bindungsenergien aufweisen. Die Porenwechselwirkungsenergie ergibt sich als Summe aus der chemischen Bindungsenergie des ersten Moleküls sowie der Porenwechselwirkungsenergie der übrigen Moleküle.

$$\Delta U_{pores,wl}(m_{wl}) = \Delta U_{pores,wl_0}(m_{wl}) + U_{chem}(N_{\#}(m_{wl})) \quad (3.191)$$

wobei die absolute Anzahl der Moleküle  $N_{\#}$  in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt  $m_{wl}$  gegeben ist durch

$$\begin{aligned} N_{\#}(m_{wl}) &= N_{avogadro} \cdot N_{wl} \\ &= N_{avogadro} \cdot M_{mol,w}^{-1} \cdot M_m \cdot m_{wl} \\ m_{wl}(N_{\#}) &= N_{avogadro}^{-1} \cdot M_{mol,w} \cdot M_m^{-1} \cdot N_{\#} \end{aligned} \quad (3.192)$$

Es soll nun die Porenwechselwirkungsenergie wieder konkret für ein Beispielmateriale bestimmt werden. Dabei wird das gleiche Material wie bei den Oberflächensorptionsmodellen (Abschnitte 3.3.4 und 3.3.5) verwendet. Dies bestand aus Zylinderporen mit konstantem Porenradius  $r$  und einer davon abhängigen inneren Oberfläche:

$$\begin{aligned} r &= 100 \text{ nm} \\ A_s &= 2 \cdot \pi \cdot r \cdot L = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot V_{por} / \pi r^2 \\ &= 2 \cdot V_{por} / r \end{aligned} \quad (3.193)$$

Alle spezifischen Zustandsgrößen:  $m_{wl,sat}, \theta_{por}, a_s, \dots$  ergeben sich wie in Abschnitt 3.3.4 und 3.3.5. Im hier vorliegenden Fall unterscheiden sich allerdings die Systemgrenzen. Es soll nur ein Porenvolumen betrachtet werden, welches genau ein Hydratationszentrum beinhaltet. Wie in Hagymassy et al. (1969) angegeben, bedeckt ein Wassermolekül eine Oberfläche von  $10.6 \text{ \AA}^2 = 0.106 \text{ nm}^2$ . Es sei nun willkürlich angenommen, dass ein Hydratationszentrum auf einer Fläche von 10 Wassermolekülen zur Verfügung stehe, d.h.

$$A_s = 10 \cdot 0.106 \text{ nm}^2 \approx 1 \text{ nm}^2 \quad (3.194)$$

Damit ist die absolute Dimension des Referenzvolumens festgelegt. Das Referenzvolumen  $V_{REV}$  und die Trockenmasse  $M_m$  lassen sich wie folgt berechnen:

$$\begin{aligned} V_{REV} &= V_{por} / \theta_{por} = \frac{1}{\theta_{por}} \cdot \frac{r}{2} \cdot A_s \\ M_m &= \rho_{REV,m} \cdot V_{REV} = \frac{\rho_{REV,m}}{\theta_{por}} \cdot \frac{r}{2} \cdot A_s \end{aligned} \quad (3.195)$$

Das Material hat bei kombinierter Chemisorption/Hydratation und Oberflächensorption mehrere charakteristische Feuchtegehalte. Bei  $m_{wl} = 0$  ist das Material vollständig dehydratisiert. Ist ein Molekül gebunden, d.h.

$$m_{wl,hydr} \equiv m_{wl}(N_{\#} = 1) \quad (3.196)$$

dann ist das Material vollständig hydratisiert und ansonsten trocken. Weiterhin gibt es den Feuchtegehalt einer Monolage und natürlich den Sättigungsfeuchtegehalt. Die charakteristischen Feuchtegehalte lauten:

$$\begin{aligned} m_{wl,hydr} &= N_{avogadro}^{-1} \cdot M_{mol,w} / M_m = 0.089 \times 10^{-3} \text{ kg/kg} \\ m_{wl,mono} &= A_s \cdot t_{mono} / M_m = 0.9 \times 10^{-3} \text{ kg/kg} \\ m_{wl,hydr+mono} &= m_{wl,hydr} + m_{wl,mono} = 0.989 \times 10^{-3} \text{ kg/kg} \\ m_{wl,sat} &= \rho_{wl} \cdot \theta_{por} / \rho_{REV,m} = 0.15 \text{ kg/kg} \end{aligned} \quad (3.197)$$

Für den Feuchtegehalt bei einer Monolage sind zwei Interpretationen möglich: Entweder das hydratisierte Wasser gehört zu der Monolage, dann lautet er  $m_{wl,mono}$ . Oder die Monolage bildet

sich über der hydratisierten Oberfläche, dann ist der Feuchtegehalt  $m_{wl,hydr+mono}$ . Nachfolgend wird die letztere Interpretation dargestellt.

Für die Porenwechselwirkungsenergie wird schliesslich die Energiefunktion des Oberflächen-sorptionsmodells von Adolphs aus Abschnitt 3.3.5 verwendet, mit den Faktoren  $f_{corr} = 1.5$  und  $C = 100$  als grober Näherung für ein allgemeines hydrophiles Material. Die gesamte Porenwechselwirkungsenergie lautet schliesslich:

$$\Delta U_{pores,\ell}(m_{wl}) = \Delta U_{chem}(N_{\#}(m_{wl})) + M_m \cdot \Delta u_{surface,adolphs,\ell}(m_{wl} - m_{wl,hydr}) \quad (3.198)$$

Sie ist in Abbildung 78 dargestellt. Für Feuchtegehalte kleiner als  $m_{wl,hydr}$  ist die Porenwechsel-

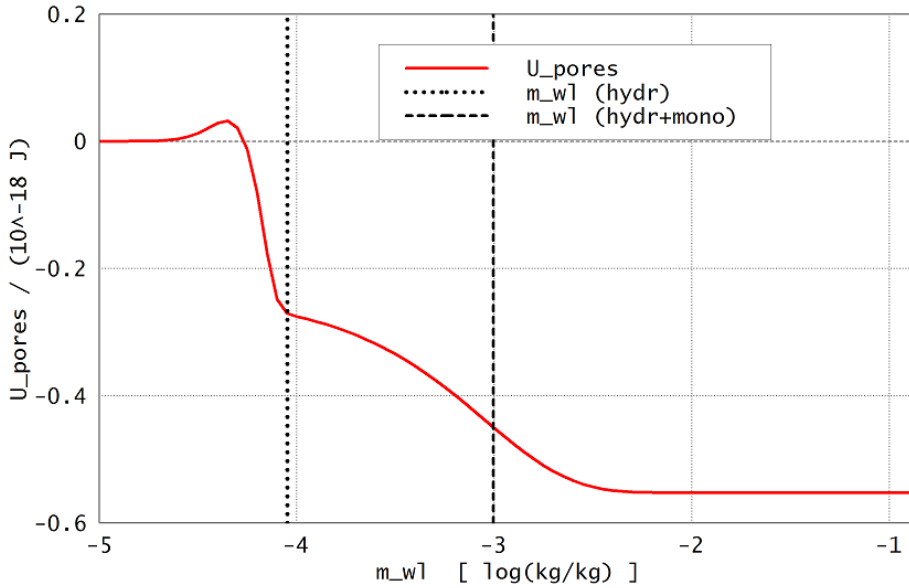


Abbildung 78. Porenwechselwirkungsenergie  $\Delta U_{pores,\ell}$  in Joule in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt  $m_{wl}$  in  $\text{kg/kg}$  für ein silikatisches hydrophiles Material mit kombinierter Chemisorption (Hydroxylierung) und Oberflächen-sorption. Eingezeichnet sind ferner die Feuchtegehalte  $m_{wl,hydr}$  für das hydratisierte Material und  $m_{wl,hydr+mono}$  bei einer Monolage Wasser.

wirkung durch die zuvor berechnete chemische Energie gegeben, bei grösseren Feuchtegehalten entspricht sie der Oberflächen-sorption. Der Feuchtedifferenz zwischen  $m_{wl,hydr}$  und  $m_{wl,sat}$  (am rechten Bildrand) umfasst mehr als 3 Grössenordnungen. Das bedeutet, auf jedes chemisorbierte Molekül kommen mehr als 1000 oberflächensorbierte Wassermoleküle. Wie man auf der y-Achse abliest, ist die Bindungsenergie des chemisorbierten Moleküls offenbar genau so gross wie die von allen physisorbierten Molekülen zusammen.

Für diese Porenwechselwirkungsenergiefunktion lässt sich schliesslich mit Gl. (2.243), aus Abschnitt 2.4.3 auch das thermodynamische Kondensationspotential berechnen. Es ist in Abbildung 79 dargestellt. Für das gewählte Beispielmateriale sieht man, dass die Energie der chemischen Bindung so gross ist, dass das Kondensationspotential für  $m_{wl} > m_{wl,hydr}$  kaum von der potentiellen Energie abweicht. Im gesamten dargestellten Bereich der relativen Luftfeuchte ist daher der dehydroxylierte Zustand  $m_{wl} = 0$  bzw.  $\log(m_{wl}) \leq -5$  ein metastabiler Zustand, d.h. ein lokales Minimum. Der minimale dargestellte Luftfeuchtwert mit 0.025% RH entspricht dem stärksten in Abschnitt 3.4.3 beschriebenen Trocknungsverfahren, der D-Trocknung (vgl. Abbildung

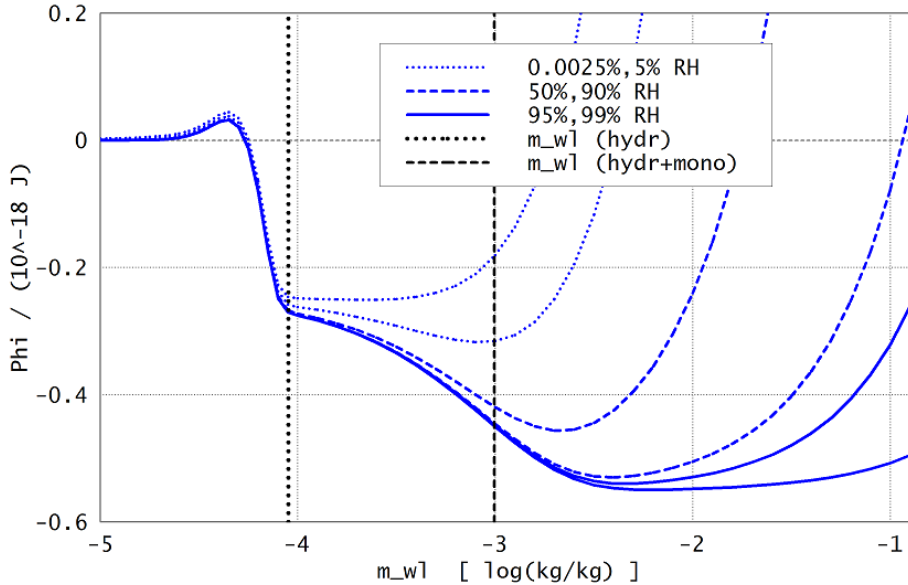


Abbildung 79. Kondensationspotential  $\Phi_{TD}$  in Joule in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt  $m_{wl}$  in  $\log(\text{kg/kg})$  für ein silikatisches hydrophiles Material mit kombinierter Chemisorption (Hydroxylierung) und Oberflächensorption. Parameter ist die relative Luftfeuchte in %. Eingezeichnet sind ferner die Feuchtegehalte  $m_{wl,hydr}$  für das hydratisierte Material und  $m_{wl,hydr+mono}$  bei einer Monolage Wasser.

74). Für diese Luftfeuchte liegt das globale Minimum bei  $m_{wl,hydr}$ . Das Material ist also trocken, aber es findet immer noch noch keine Dehydroxylierung statt. Bei 5% RH ist der Feuchtegehalt  $m_{wl,hydr+mono}$  und es hat sich eine Monolage gebildet. Bei höheren relativen Luftfeuchten liegt das Minimum bei Feuchtegehalten, welche grösser sind als eine Monolage, entsprechend der angenommenen Oberflächensorption.

Durch Trocknung bei Raumtemperatur kann der dehydroxylierte Zustand nicht als stabiler Zustand erreicht werden. Wie in Abschnitt 3.4.3 dargestellt, nimmt die Trocknungsintensität mit der Temperatur zu, darüber hinaus erhöht sich die thermische Energie zur Überwindung der Potentialbarriere. Die Abbildung 80 zeigt das Systemverhalten bei hohen Temperaturen. Wie in der vorigen Grafik ist der Referenzzustand dargestellt (20°C, 50% RH, gestrichelte Kurve.) Ausserdem ist jetzt die Ofentrocknung bei 105°C dargestellt (untere gepunktete Kurve, zur Berechnung vgl. Abschnitt 3.4.3). Auch bei der Ofentrocknung wird keine Dehydroxylierung erreicht. Wie bekannt, hat ein silikatisches Material eine sehr grosse Energiebarriere und muss für eine Dehydroxylierung stark erhitzt werden. Baker und Sing (1976) trocknen Silica-Materialien bei einer Temperatur von 1000°C. Es ergibt sich dann bei der Wassersorption eine sehr deutliche Hysterisis, die bis zur relativen Feuchte von 0% hinunterreicht, weil es während der Befeuchtung zur Rehydroxylierung kommt.<sup>84</sup> In der Grafik ist das Kondensationspotential bei einer 1000°C-Trocknung dargestellt (obere gepunktete Kurve). Obwohl die Berechnung spekulativ ist,<sup>85</sup> sieht man doch qualitativ ein plausibles

<sup>84</sup> Dass die Hysterisis tatsächlich auf die Rehydroxylierung zurückzuführen ist, beweisen Baker und Sing (1976) wie folgt: Bei Wassersorption in dem mit 1000°C vorbehandelten Material tritt Hysterisis auf (Fig.6), bei Stickstoffsorption nicht. Ausserdem untersuchen sie Wassersorption an mit Wasser vorbehandelten bzw. nicht erhitzten Materialien. Dort zeigt sich kaum Hysterisis unterhalb von  $\varphi = 35\%$  RH (Fig.2, Fig.6).

<sup>85</sup> Spekulativ: Für ein Temperaturintervall von 0-1000°C ist die Porenwechselwirkung sicher nicht konstant. Für die Berechnung der Trocknungsintensität wurde die Kurve von flüssigem Wasser für den Dampfdruck  $p_{sat}(T)$



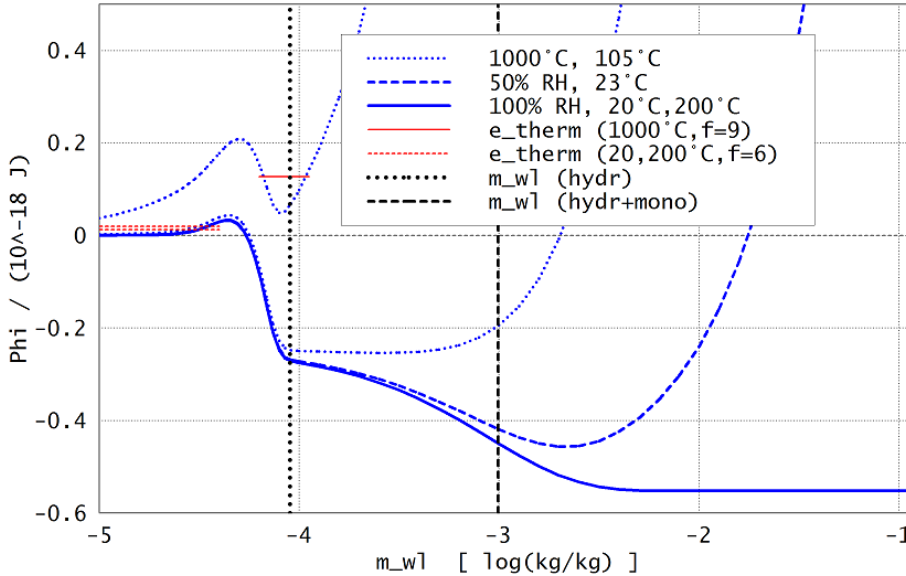


Abbildung 80. Kondensationspotential  $\Phi_{TD}$  in Joule in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt  $m_{wl}$  in  $\log(\text{kg/kg})$  für ein silikatisches hydrophiles Material mit kombinierter Chemisorption (Hydroxylierung) und Oberflächensorption. Es werden unterschiedliche Kombinationen aus Temperatur und Luftfeuchte betrachtet. Eingezeichnet sind ferner die Feuchtegehalte  $m_{wl,hydr}$  für das hydratisierte Material und  $m_{wl,hydr+mono}$  bei einer Monolage Wasser, sowie thermische Anregungsenergien  $\epsilon_{therm}$  für Hydratation und Dehydratation.

Ergebnis: Das globale Minimum ist jetzt tatsächlich beim dehydroxylierten Zustand. Ebenfalls eingezeichnet ist die thermische Energie  $\epsilon_{therm}(1000^\circ\text{C})$  der gebundenen Hydratmoleküle bei  $m_{wl,hydr}$ . (Für diese wurde  $f = 9$  angenommen, wie bei Eis.) Sie ist offensichtlich halb so gross wie die Barrierenhöhe, was ausreichend ist, um die Barriere durch thermische Fluktuation zu überwinden.

Andere Materialien mit anderen chemischen Reaktionen bei Hydroxylierung bzw. Hydratisierung<sup>86</sup> können deutlich geringere Bindungsenergien  $\epsilon_{bind}$  und Aktivierungsenergien  $\epsilon_{barrier}$  als die Silikate aufweisen (z.B. Gips, Lehm, Ton oder Kalziumsilikathydrate).

Ebenfalls dargestellt ist die Rehydratation. Bei  $100\% \text{ RH}$  ist die Trocknungsintensität Null (Abschnitt 3.4.3) und das Kondensationspotential fällt mit der Porenwechselwirkungsenergie zusammen (untere durchgezogene Kurve). Das gilt bei Raumtemperatur, aber es gilt auch in einem Autoklaven mit  $200^\circ\text{C}$  bei Sättigungsdampfdruck  $p_{wg,sat}(200^\circ\text{C})$ , wie er z.B. für die Hydratation bei der Herstellung von Porenbeton verwendet wird (Schober, 2006). Allerdings steht nun die erhöhte thermische Energie  $\epsilon_{therm}(200^\circ\text{C})$  beim dehydratisierten Ausgangszustand ( $m_{wl} = 0$ ) zur Verfügung, sodass die Aktivierungsenergiebarriere der Hydratisierung leichter überwunden werden kann.

nach Sonntag und Heinze (1982) verwendet, die nur bis  $100^\circ\text{C}$  zugelassen ist, vgl. Abschnitt 3.4.3. Oberhalb des Tripelpunktes gibt es gar kein flüssiges Wasser mehr. Eigentlich müsste der Dampfdruck über chemisch gebundenen Wassermolekülen betrachtet werden. Andererseits sind die Dampfdruckkurven von Wasser und Eis ja auch nicht völlig verschieden, vgl. Abbildung 73.

86 Hydroxylierung: Bildung von OH-Gruppen durch chemische Bindung von Wassermolekülen an einer Oberfläche. Hydratation: Chemische Einlagerung von Wasser in die Materialstruktur.

### 3.4.5. Materialien mit nicht inerter Porenstruktur

Als Beispiel für die hysteretische Feuchtesorption eines Materials mit einer nicht-inerten Porenstruktur sollen Tonplättchen betrachtet werden. Hierzu werden die Ergebnisse einer Monte-Carlo-Simulation von Tambach et al. (2006) dargestellt und mit dem hier verwendeten Modell verglichen. Das numerisch simulierte Sorptionsexperiment ist in Abbildung 81 schematisch abgebildet. Eine sehr viel genauere Darstellung findet sich bei Tambach et al. Das System besteht aus Tonplättchen

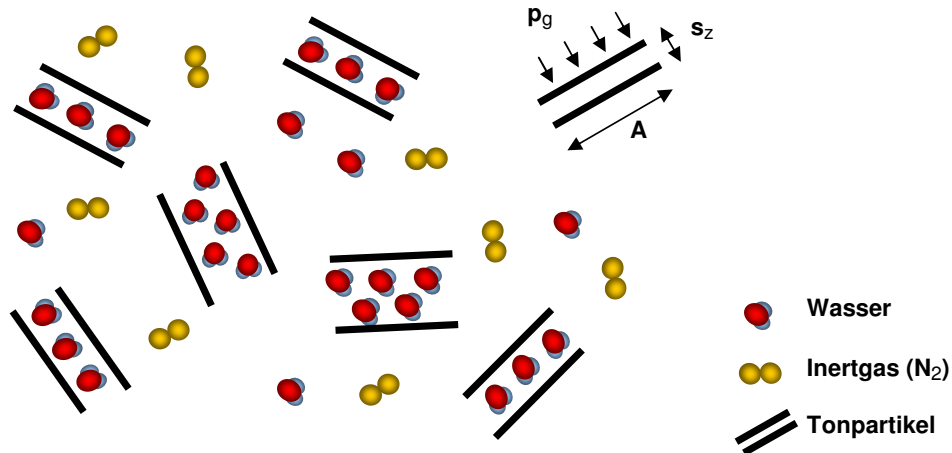
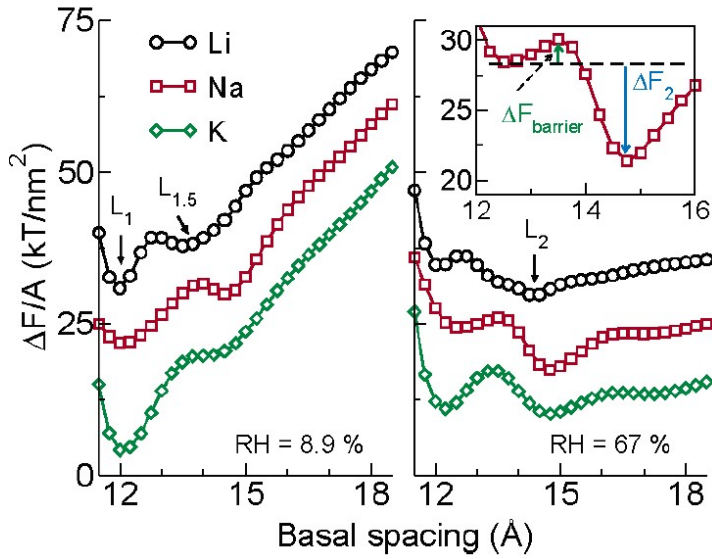


Abbildung 81. Schematische Darstellung der Feuchtesorption von Montmorillonit-Ton, wie sie von Tambach et al. (2006) mit Monte-Carlo-Simulation berechnet wurde. Das Inertgas wird durch den Druck  $p_g$  berücksichtigt.

mit Oberfläche  $A$  und variablem Spaltabstand  $s_z$ . Für die physikalischen Eigenschaften der Tonplättchen wird bei Tambach et al. ein Montmorillonit-Ton mit drei unterschiedlichen Kationen: Li, Na und K verwendet. Das Sorptionssystem sind die Plättchen mit dem Zwischenraum, die gasförmige Umgebung mit den Wasserdampfteilchen ist das Teilchenreservoir. Die inerte Luft wird bei Tambach et al. nicht simuliert, aber sie ist insofern berücksichtigt, als dass auf die Tonteilchen von aussen der Druck  $p_g$  wirkt.

Die Monte-Carlo-Simulation zeigt: Je nach Art des Tons und je nach relativer Luftfeuchte bilden sich als stabile Konfigurationen eine oder zwei Wasserschichten zwischen den Tonplättchen aus. Genau wie in dieser Arbeit wird dies dadurch nachgewiesen, dass sich zwei Minima im thermodynamischen Potential bilden (siehe Abbildung 82). Man sieht die jeweiligen stabilen und metastabilen Zustände, sowie die dazwischen befindlichen Barrieren des thermodynamischen Potentials. Für kleine relative Luftfeuchte ist der Spaltabstand von 12 Angström (120 nm), entsprechend einer Wasserlage zwischen den Tonplättchen thermodynamisch begünstigt. Für grössere relative Luftfeuchte ist der Spaltabstand von 15 Angström (150 nm), entsprechend zwei Wasserlagen zwischen den Plättchen, begünstigt.

Das thermodynamische Potential von Tambach et al. ist mit dem hier verwendeten thermodynamischen Kondensationspotential nicht identisch. In Anhang A.1.10.10 erfolgt eine genaue Berechnung; die Ergebnisse sollen nachfolgend skizziert werden. Tambach et al. (2006, Gl.5) geben als Extremalpotential die folgende Funktion an (im Anhang wird diese Formel nachgerechnet;



Abbildungung 82. Freie Energie von Wasser zwischen Tonplättchen in Abhängigkeit vom Spaltabstand der Plättchen. Originalillustration aus Tambach et al. (2006). Dargestellt sind drei Arten von Montmorillonit-Ton, jeweils mit unterschiedlichen Kationen (Li, Na, K) sowie zwei unterschiedliche relative Luftfeuchten (8%, 67%).

die Variablenabhängigkeit wurde ergänzt):

$$\begin{aligned} \Delta F(T, N_w, s_z, s_{z,0}) &\equiv F(T, N_w, s_z) - F(T, N_w, s_{z,0}) \\ &= A \cdot \int_{s_{z,0}}^{s_z} -(p_\ell - p_g) ds_z' \end{aligned} \quad (3.199)$$

Dabei ist  $F = F_{\ell+g}$  die freie Energie des Systems, welche aus dem Kondensatsystem ( $\ell$ ) und dem Gassystem ( $g$ ) besteht. Im hier vorliegenden Fall beschreibt das Kondensatsystem das hysteretisch kondensierte Wasser zwischen den Tonplättchen. Das Volumen der Kondensatphase ist gegeben durch die Gesamtfläche aller Tonplättchen des Systems, multipliziert mit dem Spaltabstand:

$$V_\ell = A \cdot s_z \quad (3.200)$$

Das Gassystem ist der Porenraum um die Tonplättchen herum. Dort gibt es Wasserdampf, Inertgas, ggf. auch nichthysteretisch kondensiertes Wasser. Das System soll bezüglich Gesamtteilchenzahl und Volumen abgeschlossen sein und es soll Temperaturgleichgewicht mit der Umgebung herrschen, d.h.

$$\begin{aligned} N_{w\ell} + N_{wg} &= N_w = \text{const} \\ V_\ell + V_g &= V = \text{const} \\ T &= T_{\text{env}} = \text{const} \end{aligned} \quad (3.201)$$

Unter diesen Voraussetzungen ist tatsächlich die freie Energie  $F$  das Extremalpotential. Das in dieser Arbeit verwendete Kondensationspotential kann in eine Form gebracht werden, welche

analog zu Tambach et al. ist:

$$\begin{aligned}\Delta\Phi_{TD,\ell}(T, p, N_{w\ell}, N_{w\ell 0}) &\equiv \Phi_{TD,\ell}(T, N_{w\ell}, p) - \Phi_{TD,\ell}(T, N_{w\ell 0}, p) \\ &= \int_{N_{w\ell 0}}^{N_{w\ell}} (\mu_{w\ell} - \mu_{wg}) dN_{w\ell}'\end{aligned}\quad (3.202)$$

Man sieht, dass nur die Wahl der Kontrollvariable anders ist. Bei Tambach et al. wird das Volumen  $V_\ell$  als Kontrollvariable festgehalten (mit  $p_\ell <> p_g$ ) und es wird Verdunstungsgleichgewicht (einheitliches chemisches Potential  $\mu_w$ ) angenommen. In dieser Arbeit wird die Teilchenzahl  $N_{w\ell}$  festgehalten (mit  $\mu_{w\ell} <> \mu_{wg}$ ) und es wird ein Druckgleichgewicht (einheitlicher Druck  $p$ ) angenommen. Bei dem Modell nach Tambach et al. kann man sich vorstellen, der Spalt wird auseinandergezogen (zusammengedrückt) und die Kondensatmenge  $N_{w\ell}$  stellt sich frei ein. Bei dem Modell dieser Arbeit stellt man sich vor, die Wasserteilchen werden zwischen den Spalt gebracht und der Spaltabstand stellt sich frei ein.

Mit den Verfahren aus Abschnitt 2.3 lassen sich das Extremalpotential nach Tambach et al. und das hier verwendete Kondensationspotential auf einheitliche Weise herleiten, wenn man als System nur das Kondensatsystem ( $\ell$ ) annimmt und dann Wärme-, Volumen- und Teilchenzahländerungen als Austauschprozesse mit der Umgebung betrachtet. Beim Modell nach Tambach ist dann Volumenaustausch  $\delta V_\ell = -\delta V_{g,env}$  ein Nichtgleichgewichtsprozess, bei dem hier verwendeten Modell der Teilchenaustausch  $\delta N_{w\ell} = -\delta N_{wg,env}$ . Die beiden Potentiale und ihre Annahmen (Systemgrenzen und Austauschprozesse) sind in Abbildung 83 noch einmal gegenübergestellt. Zusammengefasst sieht man also, dass das Konzept des thermodynamischen Kondensations-

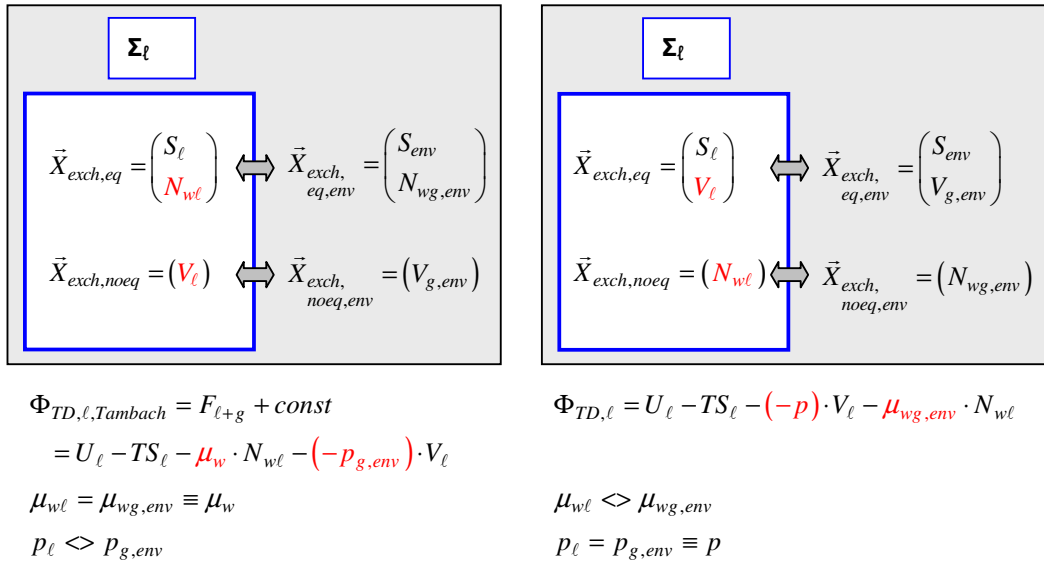


Abbildung 83. Links: Thermodynamisches Potential kompatibel mit der in Tambach (2006) angegebenen Formel. Rechts: Thermodynamisches Potential, welches in dieser Arbeit verwendet wird.

potentials geeignet ist, die Sorption in einer nichtinerten Materialstruktur (Montmorillonit) zu beschreiben. Der Sorptionsvorgang und seine Hysterese kann sowohl mit dem hier verwendeten Potential, als auch mit demjenigen von Tambach et al. beschrieben werden. Beim Überwinden

der Potentialbarriere wird jedoch von Tambach et al. Verdampfungsgleichgewicht angenommen, in dieser Arbeit wird Druckgleichgewicht angenommen.

## 3.5. Domänentheorie

Unabhängig von der Art des Zustandekommens der Hysteresis (z.B. Tintenflaschenporen oder beidseits offene Poren), ja sogar unabhängig davon, ob es sich um Kapillarkondensation, Mikroporenkondensation, Chemisorption oder andere Sorptionsmechanismen handelt, kann die Hysteresis durch die „Domänentheorie“ beschrieben werden. Diese lässt sich ihrerseits auf die hier gegebene thermodynamische Beschreibung durch Porenwechselwirkungsenergien, Kondensationspotentiale und Phasenübergänge zurückführen. Die Grundideen der Domänentheorie bei der Feuchtesorption gehen hauptsächlich zurück auf Everett (1952, 1954a, 1954b, 1955), natürlich auch auf einige andere Autoren. Ein Überblick über die frühe Entwicklung der Domänentheorie findet sich z.B. in Mualem (1973).

Hier soll zunächst der Begriff der allgemeinen Domäne entwickelt werden. Die in Abschnitt 3.3 und 3.4 dargestellten und berechneten nichthysteretischen und hysteretischen Feuchtesorptionssysteme können als allgemeine Domänen aufgefasst werden. Das in dieser Arbeit hergeleitete Kondensationspotential kann als thermodynamisches Extremalpotential einer allgemeinen Domäne aufgefasst werden. Die allgemeinen Domänen können zumeist weiter unterteilt werden in elementare Domänen, in welchen alle Wassermoleküle gleichzeitig kondensieren oder verdampfen. Schliesslich wird das Modell der elementaren unabhängigen Domänen dargestellt. Dies bildet einen optimalen Kompromiss aus Wirklichkeitsnähe auf der einen Seite und vereinfachenden Annahmen zugunsten der Parametrisierbarkeit auf der anderen Seite. Meistens werden in der Literatur elementare Domänen angenommen. Mit den hier zunächst angestellten Betrachtungen zu allgemeinen Domänen können jedoch später die Grenzen des Modells und die Möglichkeiten der Verallgemeinerung genauer diskutiert werden.

### 3.5.1. Die allgemeine Domäne

Eine physikalische „Domäne“ ist ganz allgemein ein kleines Gebiet mit physikalisch einheitlichen Eigenschaften innerhalb eines Gesamtsystems, welches gemeinsamen Randbedingungen unterworfen ist. Klassisches Beispiel ist die Magnetische Domäne (Weiss'scher Bezirk); ein Bereich einheitlicher Magnetisierungsrichtung innerhalb eines ferromagnetischen Materials. Das Wort geht auf lat. Dominus = Herr; Dominium = Herrschaft, Herrschaftsbereich zurück. Die Domäne ist also ein Bereich mit einheitlichen bzw. vorherrschenden, „dominanten“ Eigenschaften. Im Bereich der Feuchtesorption ist eine Domäne ein Gebiet mit einheitlichem Kondensationsverhalten. Das kann zweierlei bedeuten:

- Im einfachsten Fall kann man sagen, ist eine Domäne ein zusammenhängendes Gebiet, in welchem das Wasser gleichzeitig kondensiert oder verdampft (elementare Domäne). Das kann z.B. ein Bereich einheitlicher Porengrösse sein. Es kann jedoch auch ein Bereich sein, in welchem nur Gruppenkondensation oder -Verdampfung vorliegt, was in der Regel mit Hysteresis verbunden ist (z.B. die bekannte Tintenflaschenpore).
- In einem allgemeineren Sinne kann gesagt werden, dass eine Domäne ein thermodynamisches Untersystem darstellt, in welchem eine Gruppe von Wasserteilchen bzw. ein Kondensationsbereich im Porensystem durch gemeinsame Zustandsgrössen und dabei insbesondere nur durch einen oder eine kleine Zahl von Wassergehalten beschrieben wird (allgemeine Domäne). Es muss nicht notwendig das gesamte Wasser bei einem kollektiven Phasenübergang kondensieren oder verdampfen.

Im klassischen Fall der magnetischen Domänen stehen die magnetischen Dipole des Materials in einer Domäne miteinander in Wechselwirkung und richten sich parallel aus; an der Domänengrenze zwischen unterschiedlichen Magnetisierungsrichtungen kommt es zur Bildung von

Wandenergien, welche bei einer Änderung der Randbedingungen (angelegtes äusseres Magnetfeld  $H$ ) nur schwer überwunden werden können. Es kommt dann aus ähnlichen Gründen zur Hysteresis, wie z.B. bei der Tintenflaschenpore oder der beidseits offenen Pore (Abschnitt 3.4.1): Dort teilen sich die Moleküle eine gemeinsame Oberflächenenergie und müssen diese bei einer Änderung der Randbedingungen (angelegte relative Luftfeuchte) zur Verdampfung bzw. zur Kondensation gemeinsam überwinden.<sup>87</sup>

Die Definition einer allgemeinen Domäne soll hier wie folgt gegeben werden: Die Domäne ist ein Teilsystem eines aus vielen Domänen bestehenden Gesamtsystems (des feuchtesorbierenden porösen Mediums). Ihr Zustand ist - sofern sie sich in einem stabilen oder metastabilen Gleichgewicht befindet - durch die Angabe der Randbedingungen und eines Zustandes  $Z = 1, 2, 3 \dots$  vollständig charakterisiert. Es gibt eine endliche Zahl von Zuständen  $Z$  welche den Minima des thermodynamischen Extremalpotentials der Domäne bei den gegebenen Randbedingungen entsprechen.

Bei Everett (1952, 1954) wird grundsätzlich der einfachste Fall angenommen, dass alle Wassermoleküle in einer Domäne gleichzeitig ihren Phasenübergang machen. Allerdings wird der Fall erwähnt, dass mehrere Phasenübergänge möglich sind (nicht nur gasförmig  $\leftrightarrow$  kondensiert) und dass nicht nur die Zustände: Gasförmig ( $Z = 1$ ) und Kondensiert ( $Z = 2$ ) sondern weitere Zustände  $Z = 3, 4, 5 \dots$  existieren können (praktisch z.B. unterschiedliche Hydratphasen...) Thermodynamisch entsprechend die Zustände natürlich den lokalen Minima im Kondensationspotential der Domäne.

Wenn eine allgemeine Domäne im (meta)stabilen Gleichgewicht durch die Randbedingungen (hier  $T, p_g, \varphi$ ) sowie durch die Zustandsnummer  $Z$  eindeutig definiert ist, dann muss auch der Feuchtegehalt  $m_{wl}$  bekannt sein. Für zwei Zustände ( $Z = 1, 2$ ) bei Referenzbedingungen ( $T_0, p_{g0}$ ) muss es demnach zwei Sorptionskurve  $m_{wl,1}(\varphi)$  und  $m_{wl,2}(\varphi)$  geben. Dieser Fall einer allgemeinen hysteretischen Domäne ist in Abbildung 84 dargestellt.<sup>88</sup> Damit das System von einer Kurve auf die andere gelangen kann, muss es Sprungpunkte  $\varphi_{1 \rightarrow 2}$  und  $\varphi_{2 \rightarrow 1}$  geben, an welchen die Feuchte  $m_{wl}$  von der einen Kurve auf die andere wechselt. Diese werden „Haines-Jumps“ genannt (Mualem, 1973, S.1325). Es sind auch weniger als zwei Sprungpunkte bei der hysteretischen Domäne denkbar, und zwar wenn die Kurven sich in einem gemeinsamen Zustand schneiden oder wenn die Sprungpunkte durch die Randbedingung (z.B. relative Luftfeuchte  $\varphi$ ) nicht erreicht werden, siehe Abbildung 85. Die Zahl der Sprungpunkte ist auch abhängig von der Zahl der Zustände  $Z = 1, 2, 3, \dots$ . Je mehr Zustände, desto mehr Sprungpunkte. Die Zahl der Zustände entspricht der Zahl der Minima des thermodynamischen Potentials der Domäne. Bei zwei Zuständen hat man ein Doppelmuldenpotential.<sup>89</sup> Die Sprungpunkte sind die Übergänge zwischen den unterschiedlichen Minima des Extremalpotentials, wie dies in den vorangegangenen Abschnitten bereits ausführlich beschrieben wurde.

Im Prinzip erfüllen alle in den Abschnitten 3.3 und 3.4 dargestellten Sorptionssysteme das Kriterium einer allgemeinen Domäne: Sie sind angeschlossen an die identischen Randbedingungen

87 Als vielleicht spannendstes - allerdings im Detail schwer zu verstehendes - Beispiel sei noch einmal ein astrophysikalischer Fall erwähnt (Bergström & Goobar, 2004, Kap.7): Im sich abkühlenden frühen Universum kam es zu einer grossen Zahl von Phasenübergängen bei der Bildung von Strahlung und Materie aus dem anfänglichen „Hochtemperaturvakuum“. Auch hier erwartet man eine Art von „Domänenwänden“, an welchen die quantenmechanischen Wellenfunktionen, die die „kondensierten“ Elementarteilchen bzw. die Strahlung beschreiben, Sprünge in ihrer Phase machen. Die Energie, welche in Domänenwänden auf kosmischer Skala enthalten wäre, ist jedoch zu gross, um mit der beobachteten Energiedichte des Universums verträglich zu sein. Man vermutet stattdessen nicht flächige, sondern lineare Defekte, „topologische Strings“. Man will sie in der kosmischen Hintergrundstrahlung suchen.

88 Im Originalartikel von Everett (1954) wird nicht der Feuchtegehalt  $m_{wl}$  (also im Endeffekt die Zahl  $N_{wl}$  der sorbierten Teilchen) auf der y-Achse dargestellt, sondern eine beliebige extensive Grösse  $J$ . Diese ergibt sich aus der Zahl der Wasserteilchen und der molaren Konzentration  $j$ , d.h.  $J(\varphi) = j(\varphi) \cdot N_{wl}$ . Weil die molare Konzentration  $j$  von der Randbedingung abhängt, hängen auch die beiden Äste der Domäne von der Randbedingung ab, d.h. es gibt zwei Funktionen  $J_1(\varphi)$  und  $J_2(\varphi)$ . Die Zahl der sorbierten Teilchen  $N_{wl}$  bzw.  $m_{wl}$  ist jedoch konstant und es ergibt sich eine elementare Domäne mit zwei Feuchtegehalten  $m_{wl,1}$  und  $m_{wl,2}$ , wie in Abschnitt 3.5.2 beschrieben. In dieser Arbeit werden grundsätzlich auch Systeme mit variablen Teilchenzahlen betrachtet und es ergibt sich keine Vorrangstellung der Teilchenzahl gegenüber anderen extensiven Grössen. Es werden daher - entsprechend der oben gegebenen Definition der allgemeinen Domäne - beliebige Funktionen  $m_{wl,1}(\varphi)$  und  $m_{wl,2}(\varphi)$  zugelassen.

89 Es kann auch ein Potential mit mehr als zwei Minima sein, wobei die zusätzlichen Minima durch die Änderung der Randbedingungen vom System nicht erreicht werden.



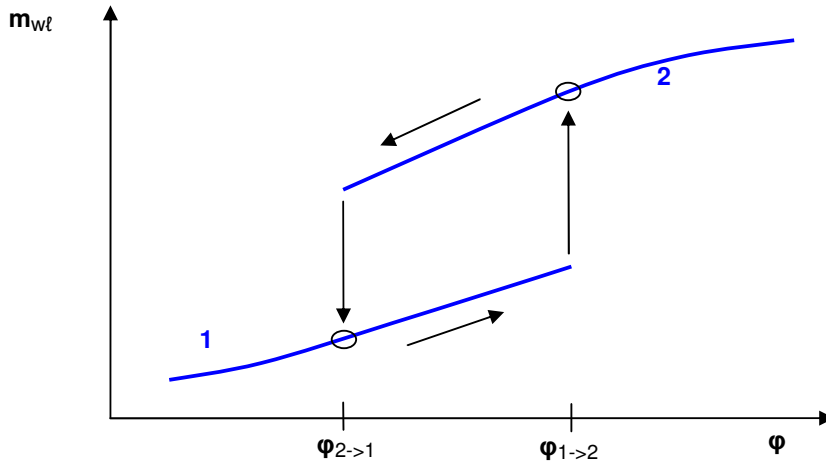


Abbildung 84. Schematische Darstellung des Feuchtesorptionsverhaltens einer allgemeinen hysteretischen Domäne mit zwei Zuständen, angeregt durch Everett (1954, S.1078). Die x-Achse ist die relative Luftfeuchte und die y-Achse der Feuchtegehalt

$T, p_g, \varphi$ . Die ermittelten Gleichgewichts-Sorptionskurven entsprechen den Minima des Kondensationspotentials. Für die nichthysteretischen Fälle aus Abschnitt 3.3 ergeben sich nur ein Minimum und eine Sorptionskurve  $m_{wl,1}(\varphi)$ . Für die hysteretischen Fälle aus Abschnitt 3.4 ergaben sich jeweils zwei Minima und zwei Äste der Sorptionskurven  $m_{wl,1}(\varphi)$  und  $m_{wl,2}(\varphi)$ .

Die Sorptionskurven, d.h. die metastabilen Gleichgewichtszustände können als eine Funktion der Randbedingungen und der Zustandsnummer 1, 2, 3... aufgefasst werden. Das Kondensationspotential  $\Phi_{TD,\ell}$  umfasst jedoch auch Ungleichgewichtszustände, vgl. Abb. 4. Es ist eine Funktion der Randbedingungen und der hysteretischen Wassergehalte  $\{m_{wl,i}\}$ . Dabei ist es wichtig, zu wissen, durch wie viele unabhängige Wassergehalte das System eindeutig charakterisiert ist. In den zuvor in Abschnitt 3.4 betrachteten Beispielsystemen erwiesen sich in der Regel ein bis zwei Wassergehalte als ausreichend. Zu einem ähnlichen Schluss kommt man bei der Betrachtung der inversen Sorptionskurven  $\varphi(m_{wl})$ , siehe die Abbildung 86. Wenn die beiden Sorptionskurven nicht zu dicht beieinander liegen (links), dann gehört zu jedem Wassergehalt  $m_{wl}$  offensichtlich nur ein Gleichgewichts-Systemzustand bei der relativen Feuchte  $\varphi(m_{wl})$ . Bei bestimmten Wassergehalten (schraffierter Bereich) gibt es keinen Gleichgewichtszustand, sondern nur instabile Übergangszustände (schraffierter Bereich). Haben die Sorptionskurven eine grössere Steigung und liegen dichter beieinander (rechts), dann gibt es eine Region, in welcher zu einem Wassergehalt zwei metastabile Gleichgewichts-Systemzustände gehören. Hier werden also mindestens zwei unterschiedliche Wassergehalte  $m_{wl,1}, m_{wl,2}$  benötigt.

Mehrere allgemeine Domänen lassen sich zu einer komplexeren Domäne zusammenschliessen. Diese hat dann u.U. mehr Zustände bzw. mehr Sorptionskurven und hängt von mehr unabhängigen Wassergehalten ab. Im Extremfall kann der gesamte Feuchtegehalt im Referenzvolumen  $V_{REV}$  als eine grosse, sehr komplizierte allgemeine Domäne angesehen werden.

### 3.5.2. Die elementare Domäne

Teilt man das poröse Medium in sehr kleine Regionen auf, welche die Domäneneigenschaft besitzen, so kann man anstelle der allgemeinen Domäne eine vereinfachte Domäne betrachten, hier „elementare“ Domäne genannt. Diese ist nur noch durch die Sprungpunkte  $\varphi_{1 \rightarrow 2}$  und  $\varphi_{2 \rightarrow 1}$  und zwei feste Wassergehalte  $m_{wl,1}$  und  $m_{wl,2}$  charakterisiert. Physikalisch kann man sich vorstellen,



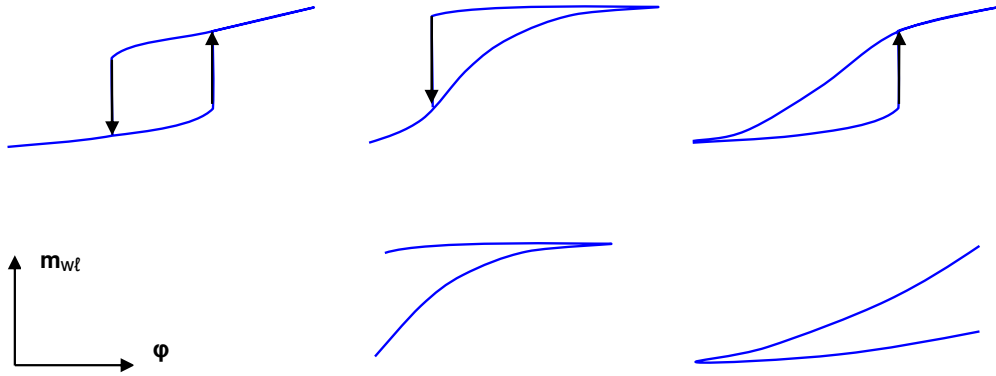


Abbildung 85. Unterschiedliche Formen von Sorptionskurven einer allgemeinen Domäne mit zwei Zuständen ( $Z = 1, 2$ ). Oben links: Allgemeine Domäne mit zwei Sprungpunkten. Oben Mitte / rechts: jeweils nur ein Sprungpunkt bei Adsorption / Desorption. Unten: Der Sprungpunkt der Domäne liegt nicht mehr im Wertebereich der angelegten Randbedingung (z.B. relative Luftfeuchte) und es kommt zu einseitig offenen Kurven.

dass man den Porenraum bzw. die Sorptionsplätze des Festkörpers in so kleine Regionen unterteilt, dass jede Region nur noch durch die beiden Zustände: Wasserfrei (1) und Wassergesättigt (2) charakterisiert ist. Natürlich gilt: Die Annahme unabhängiger Domänen, deren Verhalten nur von der Randbedingung ( $\varphi, T, p_g$ ) charakterisiert ist (und nicht durch den Zustand der anderen Domänen) wird umso kritischer, je feiner man das System in einzelne Regionen unterteilt.

Das Sorptionsverhalten der elementaren Domäne ist in Abbildung 87 dargestellt. Für identische Sprungpunkte  $\varphi_{1 \rightarrow 2} = \varphi_{2 \rightarrow 1}$  ist diese Domäne nichthysteretisch, für nichtidentische Sprungpunkte ist die Domäne hysteretisch. Wie üblich, kann es sich um ein System mit Adsorptionshysterese oder Desorptionshysterese handeln, je nachdem ob der Ast mit Wassergehalt  $m_{wl,1}$  oder  $m_{wl,2}$  stabil ist, d.h. das globale Minimum des Kondensationspotentials beschreibt.

Für die elementare Domäne sollen nachfolgend die Porenwechselwirkungsenergie und das thermodynamische Potential berechnet werden. Es zeigt sich, dass sie als Funktion der Sprungstellen darstellbar sind.

Die Porenwechselwirkungsenergie wird durch eine einfache Dreiecksfunktion angenähert (siehe Abbildung 88.) Die Funktion ist konvex, d.h. verläuft am Anfang flach und danach steiler, sodass es zur Hysterese kommt. Den beiden Steigungen entsprechen die relativen Feuchten  $\varphi_{1 \rightarrow 2}$  und  $\varphi_{2 \rightarrow 1}$ , bei welchen es zu Befüllung / Entleerung des Systems kommt.

Für das thermodynamische Kondensationspotential bei Referenztemperatur  $T_0$  und Referenzdruck  $p_{g0}$  wird die übliche Formel verwendet (Abschnitt 2.4.3):

$$\begin{aligned} \Phi_{TD,\ell}(\varphi, M_{wl}) &= \Delta U_{pores,\ell} - R_w T_0 \cdot \ln(\varphi) \cdot M_{wl} \\ &= M_m \cdot \left( \Delta u_{pores,\ell}(m_{wl}) - R_w \cdot T_0 \cdot \ln(\varphi) \cdot m_{wl} \right) \end{aligned} \quad (3.203)$$

Bei einer abschnittsweise linearen Porenwechselwirkungsenergie  $\Delta u_{pores,\ell}(m_{wl})$  ist auch das Kondensationspotential  $\Phi_{TD,\ell}(m_{wl})$  abschnittsweise linear. Es ergibt sich eine Dreiecksfunktion. An den beiden Sprungstellen der Sorptionsisotherme  $\varphi_{1 \rightarrow 2}$  und  $\varphi_{2 \rightarrow 1}$  muss jeweils einer der beiden Abschnitte des Kondensationspotentials flach sein (ohne Steigung), damit das System die Barriere

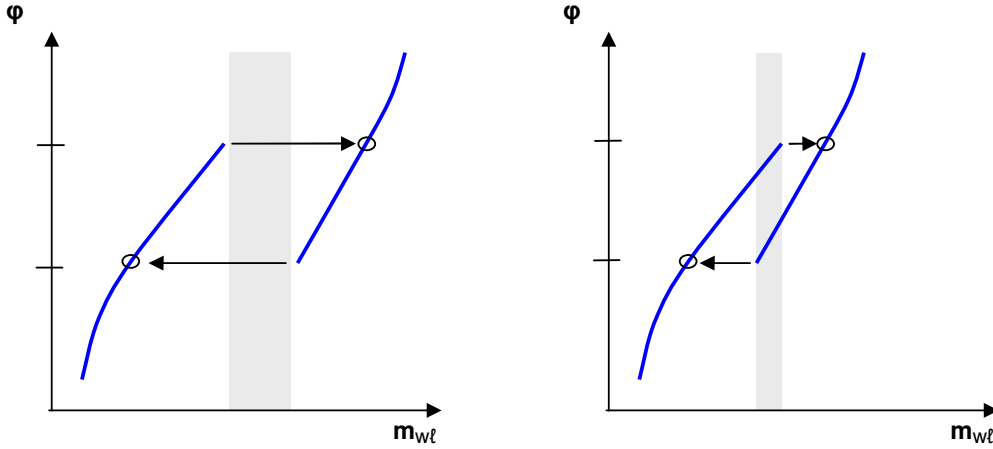


Abbildung 86. Inverse Sorptionsisothermen  $\varphi(m_{wl})$  der hysteresetischen Domäne von Everett (1953). Links: Nicht überlappende inverse Sorptionskurven. Rechts: Überlappende inverse Sorptionskurven

überwinden kann. Bei der Adsorption gilt:

$$\begin{aligned} \partial \Phi_{TD,\ell} / \partial m_{wl} &= 0 \\ \Leftrightarrow \partial (\Delta u_{pores,\ell}) / \partial m_{wl} (1) - R_w \cdot T_0 \cdot \ln(\varphi_{1 \rightarrow 2}) &= 0 \\ \Leftrightarrow \partial (\Delta u_{pores,\ell}) / \partial m_{wl} (1) &= R_w \cdot T_0 \cdot \ln(\varphi_{1 \rightarrow 2}) \end{aligned} \quad (3.204)$$

Analog erhält man für die Desorption:

$$\partial (\Delta u_{pores,\ell}) / \partial m_{wl} (2) = R_w \cdot T_0 \cdot \ln(\varphi_{2 \rightarrow 1}) \quad (3.205)$$

Die Porenwechselwirkungsenergie in Abhängigkeit der Sprungstellen lautet:

$$\begin{aligned} &\Delta u_{pores,wl}(m_{wl}, \varphi) \\ &= \begin{cases} R_w T_0 \cdot \ln(\varphi_{1 \rightarrow 2}) \cdot (m_{wl} - m_{wl,1}); & m_{wl,1} < m_{wl} < m_{wl,12} \\ R_w T_0 \cdot \left( \ln(\varphi_{1 \rightarrow 2}) \cdot (m_{wl,12} - m_{wl,1}) \right. \\ \quad \left. + \ln(\varphi_{2 \rightarrow 1}) \cdot (m_{wl} - m_{wl,12}) \right); & m_{wl,12} < m_{wl} < m_{wl,2} \end{cases} \end{aligned} \quad (3.206)$$

Für die Knickstelle  $m_{wl,12}$  soll willkürlich angenommen werden, dass sie sich genau auf halbem Wege befindet:

$$m_{wl,12} = (m_{wl,1} + m_{wl,2}) / 2 \quad (3.207)$$

Es soll ein kleines Beispiel dargestellt werden, mit den folgenden Parametern:

$$\begin{aligned} m_{wl,1} &= 0 & m_{wl,2} &= 0 \\ \varphi_{1 \rightarrow 2} &= 70\% & \varphi_{2 \rightarrow 1} &= 40\% \\ M_m &= 1 \times 10^{-6} \text{ kg} \end{aligned} \quad (3.208)$$

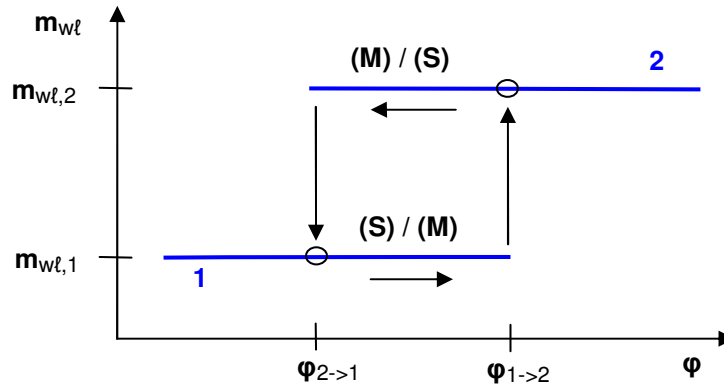


Abbildung 87. Sorptionsisotherme der elementaren Domäne mit zwei Sprungpunkten  $\varphi_{1 \rightarrow 2}$  und  $\varphi_{2 \rightarrow 1}$  sowie zwei Wassergehalten  $m_{wl,1}$  und  $m_{wl,2}$ . Entweder ist der obere Wassergehalt der thermodynamisch stabile Zustand (S) und der untere Wassergehalt ist metastabil (M) oder umgekehrt.

Als Nächstes werden die Berechnungsergebnisse: Porenwechselwirkungsenergie und Kondensationspotential für eine elementare Domäne dargestellt. Man sieht dem Kondensationspotential in Abbildung 89 anschaulich an, dass bei 70% RH der Übergang aus dem trockenen in den wassergesättigten Zustand erfolgt ist und bei 35% RH der Übergang in den trockenen Zustand, in Übereinstimmung mit den angenommenen Parametern. Die Funktionen  $\Delta u_{pores,wl}$  und  $\Phi_{TD,l}$  werden später für die Berechnung des Kondensationspotentials im Modell der unabhängigen elementaren Domänen wieder benötigt.

Man beachte, dass der Verlauf der Porenwechselwirkungsenergie  $\Delta u_{pores,wl}(m_{wl})$  von der Wahl des Wassergehaltes  $m_{wl,12}$  an der Knickstelle abhängt. Diese lässt sich aus der Sorptionsisotherme der elementaren Domäne *nicht* ermitteln. Wie man zeigen kann, entscheidet die Lage der Knickstelle jedoch darüber, welcher der beiden hysteretischen Zustände stabil und welcher metastabil ist. Die Abbildung 90 zeigt das Kondensationspotential bei unterschiedlichen Lagen der Knickstelle. Für das linke und für das rechte Kondensationspotential ergeben sich identische Gleichgewichtszustände und Gleichgewichts-Sorptionskurven. Bei 50% RH ist sowohl der trockene als auch der wassergesättigte Zustand möglich. Im linken Diagramm ist jedoch der trockene Zustand metastabil und der wassergesättigte Zustand stabil. Im rechten Diagramm ist es umgekehrt.

Dies führt zu der wichtigen Einsicht: Bei einer zeitunabhängigen Hysterese, bei welcher die Barriere des Kondensationspotentials nicht durch thermische Fluktuation überwunden wird, kann man nicht zwischen metastabilem und stabilem Zustand unterscheiden. Werden daher Porenwechselwirkungsenergie und Kondensationspotential nicht aus einem Modell bestimmt, sondern aus einer empirischen Messung (vgl. Kapitel 5), dann sind auch Porenwechselwirkungsenergie und thermodynamisches Potential nicht ganz eindeutig gegeben.

### 3.5.3. Identische unabhängige Domänen und der Phasenübergang 1.Art

Wie bereits öfter erwähnt wurde, ist die Verdampfung bzw. Kondensation von Wasser unter normalen Klimabedingungen ein Phasenübergang 1.Art.<sup>90</sup> Diese Phasenübergänge finden zwischen

<sup>90</sup> Eine allgemeine, klare und genaue Darstellung von Phasenübergängen und Stabilitätskriterien findet sich bei Callen (1985, Kap. 8-10).

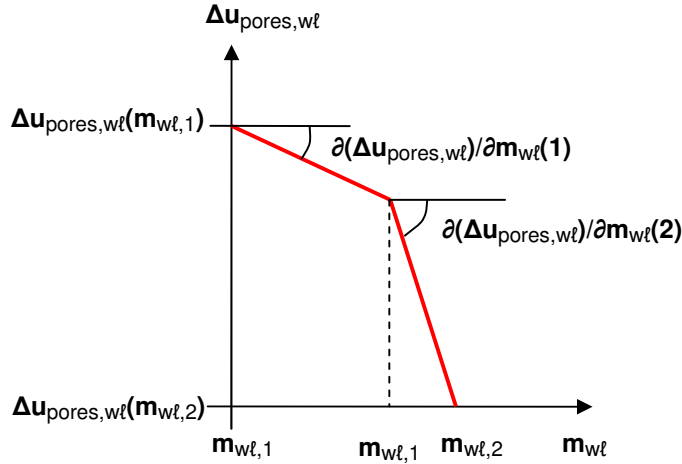


Abbildung 88. Porenwechselwirkungsenergie als Funktion des Wassergehaltes für die elementare Domäne

zwei Minima eines thermodynamischen Potentials statt.<sup>91</sup> Abhängig von intensiven Zustandsgrößen ( $p, T$ ) werden die Kapazitäten unendlich (z.B. die Wärmekapazität bei Verdampfung). Einige extensive Zustandsgrößen  $S, V, \dots$  machen Sprünge. Abhängig von den extensiven Größen (z.B. dem Volumen als Kontrollvariable) können negative Kapazitäten auftreten (z.B. negative Kompressibilität bei der Van-der-Waals-Gleichung). Allgemein sind Kapazitäten zweite Ableitungen thermodynamischer Potentiale. Das gilt auch für die Feuchtespeicherkapazität.<sup>92</sup> Wie man sogleich sehen wird, ist die hier besonders interessierende Frage, wann überhaupt eine Phase vorliegt. Eine Phase ist gegeben, wenn sich das Gesamtsystem in identische Subsysteme (z.B. die Teilchen des Van-der-Waals-Fluids) unterteilen lässt. Diese stellen ein sogenanntes physikalisches Ensemble dar. Die Subsysteme haben dieselben Zustandsgrößen und Zustandsgleichungen, sind untereinander im Gleichgewicht und unterliegen den gleichen Randbedingungen. Bei bestimmten Randbedingungen (z.B. Verdunstungsgleichgewicht) müssen innerhalb einer Phase alle Teilchen sich im gleichen Phasenzustand  $Z = 1, 2, 3, \dots$  befinden. Eine homogene Mischung von einer endlichen Zahl von Subsystemarten bzw. Komponenten bzw. Teilchenarten innerhalb einer Phase ist auch möglich. Der klassische allgemeine Fall in der Chemie ist das Gibbs'sche Mehrkomponenten- und Mehrpha-

91 Es mag verwunderlich erscheinen, dass nun plötzlich behauptet wird, dass bei der Kondensation durch den Phasenübergang 1. Art grundsätzlich ein Doppelmuldenpotential benötigt wird. In Abschnitt 3.3 wurde ja dargestellt, dass sich bei nichthydretischer Kondensation ein einfaches Potentialminimum ergibt, welches zu einem eindeutigen Feuchtegehalt  $m_{wl}$  führt. Jedoch bestand das betrachtete System dann nicht aus einem einfachen Wassermolekül, sondern aus vielen Molekülen. Jedes einzelne Molekül hat für seinen Phasenübergang 1. Art eine Potentialbarriere. Diese vielen Barrieren führen zu einer Art „Oberflächenrauhigkeit“ auf dem gesamten Kondensationspotential. In Anwesenheit von Kondensationskeimen sind diese Barrieren jedoch so niedrig, dass sie ohne Hysteresis durch thermische Fluktuation überwunden werden können.

92 Die Feuchtespeicherkapazität lässt sich z.B. wie folgt als zweite Ableitung eines thermodynamischen Potentials nach extensiven Zustandsgrößen ausdrücken:

$$\begin{aligned} \Delta m_{wl} / \Delta \varphi &= M_m^{-1} \cdot \Delta M_{wl} / \Delta (p_{wg} / p_{sat}) = M_m^{-1} \cdot \Delta M_{wl} / \Delta (p_{wg} / p_{sat}(T)) \\ &\left| \begin{array}{l} F_{wl} = U_{wl} - TS_{wl}; \quad \partial F_{wl} / \partial V_\ell |_{T, N_{i...}} = -p_{wl} \\ p_{wl} = p_{wg} \end{array} \right. \\ &= M_m^{-1} \cdot \partial M_{wl} / \partial (-(\partial F_{wl} / \partial V_\ell) / p_{sat}(T)) \\ &= -M_m^{-1} \cdot p_{sat}(T) \cdot \left( \frac{\partial^2 F_{wl}}{\partial V_\ell \partial M_{wl}} \right)^{-1} \end{aligned}$$

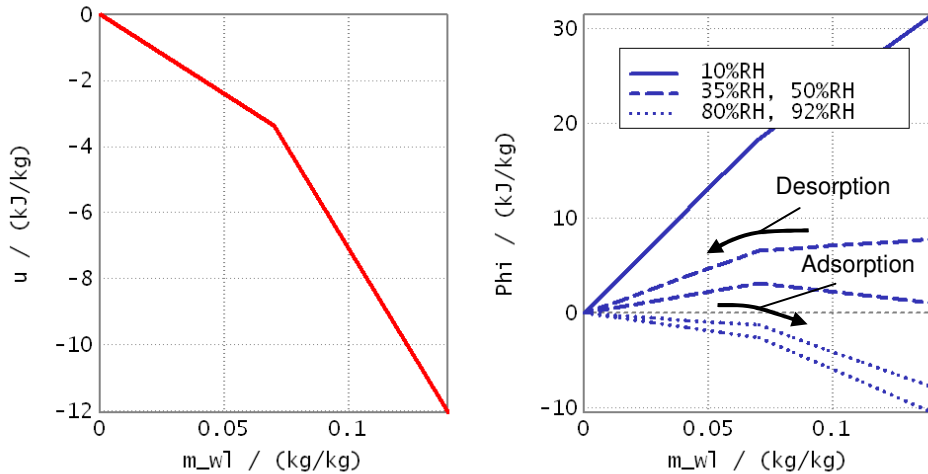


Abbildung 89. Links: Porenwechselwirkungsenergie und rechts: Kondensationspotential in kJ/kg in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt in kg/kg bei einer elementaren Domäne. Weitere Parameter für das Rechenbeispiel siehe Text.

sensystem: Dieses enthält mehrere Teilchenarten  $i$  und ist durch die Zustandsgrößen  $(S, V, N_i; i = 1 \dots M)$  gegeben.  $S$  und  $V$  können durch die intensiven Größen  $T$  und  $p$  ersetzt werden; dies ist dann die Randbedingung. Für bestimmte Randbedingungen  $p(T)$  ergeben sich negative Kapazitäten, dann wird das System instabil und zerfällt in mehrere Phasen  $\alpha$  als Untersysteme (z.B. Wasser und Eis bei  $0^\circ\text{C}$ ). Diese Untersysteme haben alle die gleiche Randbedingung, also gleiches  $T, p$  sowie bei Reaktionsgleichgewicht auch für jede Teilchenart  $i$  das gleiche chemische Potential  $\mu_i$  in allen Phasen  $\alpha$ .

Es ergibt sich die folgende abstrakte Vorstellung: Ein System bestehend aus identischen Subsystemen (z.B. Teilchen einer Teilchenart  $i$ ) zerfällt je nach Randbedingungen in mehrere Phasen  $\alpha$ , wobei die Randbedingungen und die chemischen Potentiale in allen Phasen identisch sind. Innerhalb einer Phase befindet sich jedes Subsystem (jedes Teilchen) im gleichen Minimum seines thermodynamischen Extremalpotentials.

Es soll nun der Zusammenhang zwischen dem beschriebenen Phasenübergang 1. Art und der Domänentheorie untersucht werden.

Wie ausführlich berechnet wurde, verändert die Porenwechselwirkung die thermodynamischen Eigenschaften der Kondensatphase. Betrachtet man eine Ansammlung von Teilchen im gleichen Phasenzustand oder ein einzelnes Wassermolekül dann ist beim Phasenübergang 1. Art die freie Energie ein Doppelmuldenpotential (Abschnitt 2.1.1). Durch die Porenwechselwirkung wird nun dieses Potential beeinflusst, wie in Abbildung 91 gezeigt.

Bei 100% Luftfeuchte liegt im freien Wasser Verdunstungsgleichgewicht vor. Die Potentialmulden von verdampftem und kondensiertem Zustand sind gleich tief. Die hydrophile Porenwechselwirkung führt nun zu einer Absenkung der Potentialmulde, welche dem kondensierten Zustand entspricht.

Durch die Gegenwart des porösen Mediums verändert sich das Extremalpotential des Wassers. Die Wasserteilchen der Kondensatphase sind daher kein physikalisches Ensemble mehr: Unterschiedlich stark gebundene Wasserteilchen verhalten sich wie unterschiedliche thermodynamische Systeme - oder wie unterschiedliche Teilchenarten. Zumindest gilt dies, wenn die Porenwechselwirkung nicht einem getrennten Oberflächensystem zugeordnet wird.<sup>93</sup>

93 Nach diesem Ansatz gehören die Wasserteilchen einer flüssigen Bulk-Phase an, in welcher sie sich wie eine freie

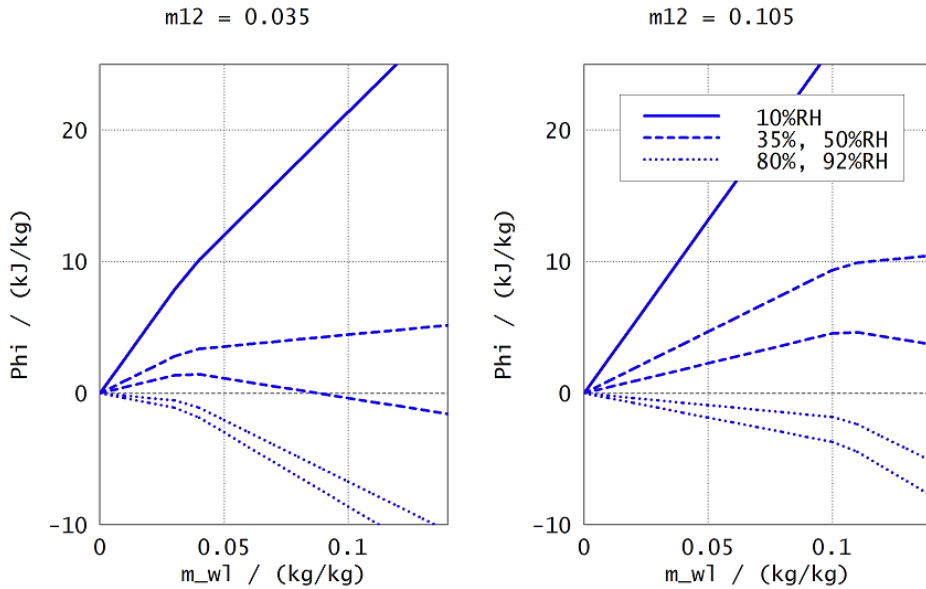


Abbildung 90. Kondensationspotential in kJ/kg in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt in kg/kg bei einer elementaren Domäne. Links: Lage der Knickstelle bei  $m_{12} = 1/4 \cdot m_{wl,sat}$ . Rechts: Lage der Knickstelle bei  $m_{12} = 3/4 \cdot m_{wl,sat}$ . Weitere Parameter für das Rechenbeispiel siehe Text.

Will man im Porensystem auch (hysteretische) Gruppenkondensationseffekte betrachten, bei denen Teilchengruppen kollektiv verdampfen oder kondensieren (z.B. aufgrund von Oberflächeneffekten), dann sind die Wasserteilchen keine unabhängigen Einzelsysteme mehr.

Umgekehrt: Wenn Wasserteilchen zu einer Gruppe zusammengefasst werden, obwohl sie einzeln verdampfen und kondensieren, dann wird eine viel zu grosse Potentialbarriere angegeben, vgl. Abschnitt 2.5.4.

Im einfachsten Fall kann man die Domänen mit einem definierten räumlichen Bereich im Festkörper identifizieren. Dabei sollte in einer hysteretischen Domäne an der Barriere genau ein Gruppenkondensationseffekt auftreten. Das wurde bei den in Abschnitt 3.4 dargestellten Systemen auch gemacht. Der Systembereich  $V_{REV}$  bzw.  $N_m$  enthält genau eine einzelne Tintenflaschenpore, eine einzelne beidseits offene Pore, einen Platz für Chemisorption usw. Im nichthysteretischen Fall ist das kleinste wählbare Untersystem ein einzelnes Wassermolekül bzw. der Kondensationsplatz eines Wassermoleküls. Allerdings kann man auch ein grösseres System wählen, wenn keine Barriere da ist, die falsch berechnet wird.

Jede Domäne ist ein eigenes thermodynamisches Untersystem (vgl. Abschnitt 3.5). „Unabhängige“ Domänen liegen vor, wenn an jeder Domäne die gleichen Randbedingungen  $p_g, T, \mu_{wg}$  anliegen. Dies ist in genauer Analogie zum Gibbs'schen Mehrphasensystem. Dort liegen an jedem Teilchen der Teilchenart  $i$  identische Randbedingungen  $p, T, \mu_i$  an.

Einen fester Bereich  $V_{REV}$  bzw.  $N_m$  im porösen Medium, mit einem variablen darin enthaltenen Feuchtegehalt  $m_{wl}$  und mit festen Randbedingungen  $p_g, T, \mu_{wg}$  entspricht genau den Annahmen, wie sie der Bestimmung des Kondensationspotentials (Abschnitt 2.3) zugrunde gelegt wurden.

Flüssigkeit verhalten und die Porenwechselwirkung wird einem getrennten System, also z.B. einem Oberflächensystem zugeordnet, welches mit der Bulk-Flüssigkeit über Austauschprozesse verbunden ist, siehe z.B. (Hassanizadeh und Gray, 1990), (Gray und Hassanizadeh, 1991). Die Teilchen innerhalb der Bulk-Flüssigkeit sind dann auch weiterhin ein physikalisches Ensemble.

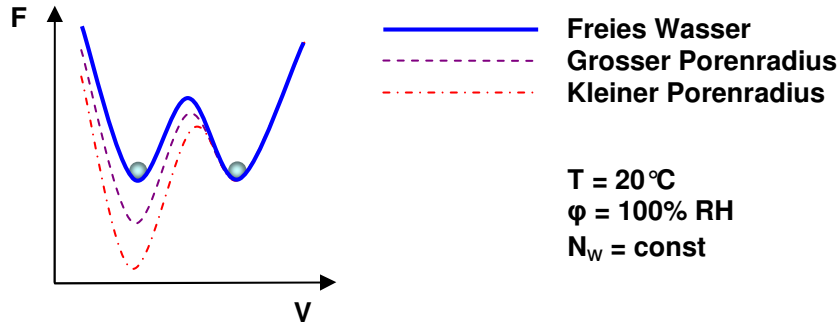


Abbildung 91. Freie Energie  $F$  in Joule als Extremalpotential für ein einzelnes Wasserteilchen oder für mehrere Wasserteilchen in identischem Phasenzustand, aufgetragen über dem Volumen  $V$ . Schematische Darstellung für unterschiedliche Porenwechselwirkungsenergien: Keine Wechselwirkung bzw. freie Flüssigkeit. Schwache kapillare Wechselwirkung bzw. grosser Porenradius. Starke kapillare Wechselwirkung bzw. kleiner Porenradius.

Das Kondensationspotential  $\Phi_{TD,\ell}$  ist gerade das thermodynamische Potential der Kondensatphase einer unabhängigen Domäne.

Der Vergleich zwischen den unabhängigen Domänen im Feuchtesorptionssystem und dem Gibbs'schen Mehrkomponenten- und Mehrphasensystem ergibt schliesslich: In beiden Fällen setzt sich das Gesamtsystem aus vielen thermodynamisch beschreibbaren Untersystemen (Moleküle oder Domänen) zusammen. In beiden Fällen gibt es bei den Untersystemen Sprünge (= Phasenübergänge) zwischen Minima des thermodynamischen Extremalpotentials, welche die Phasenübergänge 1. Art darstellen. Einen wesentlichen Unterschied gibt es jedoch: Beim Gibbs'schen Mehrkomponenten- und Mehrphasensystem sind die unabhängigen Untersysteme jedoch alle gleich oder es gibt eine begrenzte Anzahl von unterschiedlichen Teilchenarten. Im feuchtesorbierenden porösen Medium sieht im Extremfall jede Pore bzw. jede Domäne anders aus.

Wie anfangs festgestellt wurde, ist die Voraussetzung für die Anwendung der Theorie der Phasenübergänge eine Ansammlung *gleicher* Untersysteme. Bei den Domänen der Feuchtesorption ergibt sich dies nur in bestimmten Fällen, z.B.:

- bei freier Kondensation (Abschnitt 3.2)
- bei einem mikroporösen Material mit einheitlicher Bindungsenergie (Abschnitt 3.3.3)
- bei Kapillarkondensation in einem Material mit einheitlicher Porengrösse bzw. peakförmiger Porenradienverteilung (Abschnitt 3.3.2.2, Beispiel 2)
- bei einem Material mit identischen Tintenflaschenporen (Abschnitt 3.4.1.1)

Besonders plausibel wird dies, wenn man das Phasendiagramm des Wassers betrachtet, siehe Abbildung 92. Zunächst ist das wohlbekannte Phasendiagramm des freien Wassers dargestellt, mit den Grenzlinien  $(\ell g)$ ,  $(\ell s)$  und  $(gs)$ . Die Gegenwart des porösen Mediums mit seiner Porenwechselwirkungsenergie führt nun insbesondere dazu, dass die Phasengrenzlinie  $(\ell g)$  im Phasendiagramm sich in den gasförmigen Bereich verschiebt. Durch die kapillare Sogwirkung der hydrophilen Poren kondensiert das Wasser leichter aus. Je kleiner die Poren, desto grösser ist die entsprechende Verschiebung.

Sind die Poren bzw. Domänen jedoch nicht genau identisch (z.B. aufgrund unterschiedlicher Porengrössen), dann findet die Kondensation nicht der einzelnen Domänen nicht auf einer genau definierten Linie  $p(T)$  statt, sondern die Linie verbreitert sich, je nachdem wie gross die Streuung der Porengrössen ist. Man beachte, dass die Hysteresis nicht dargestellt ist: Phasengrenzlinien beziehen sich immer auf den absoluten Gleichgewichtszustand.



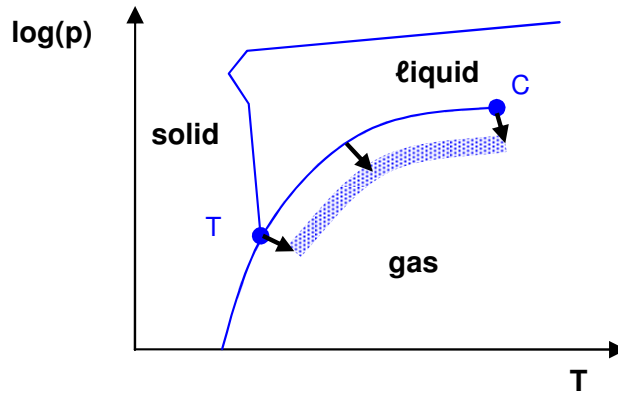


Abbildung 92. Beeinflussung des Kondensationsverhaltens von freiem Wassers durch ein poröses Medium mit nahezu identischen Domänen. Dünne blaue Linien: Phasendiagramm des Wassers, vereinfacht nach Atkins (2006, S.131, Abb.4-5). T: Tripelpunkt, C: Kritischer Punkt. Dicke Linie: Unscharfe und verschobene Phasengrenzlinie ( $\ell g$ ) in Gegenwart des porösen Mediums. Das Inertgas ist vernachlässigt, d.h.  $p = p_g = p_{wg}$ .

Liegen identische allgemeine Domänen mit als zwei Zuständen  $Z = 1, 2, 3 \dots$  vor (Abschnitt 3.5.1), dann sind auch mehr als zwei Phasenzustände möglich, welche den Zuständen der Domäne entsprechen. Dies ist nicht überraschend, schon das freie Wasser hat ja mehr als zwei Phasenzustände.

Als Schlussbemerkung soll kurz der Phasenübergang 2. Art angesprochen werden. Dieser ist ein Phasenübergang am kritischen Punkt C. Die Wirkung des porösen Mediums besteht darin, dass sich die Lage des kritischen Punktes C zusammen mit der Phasengrenzlinie ( $\ell g$ ) verschiebt (siehe Abbildung). Die kritische Temperatur liegt aber mit  $374^\circ\text{C}$  weit entfernt von der Raumtemperatur von  $20^\circ\text{C}$ . Dennoch kann man sich theoretisch die Bedeutung des Phasenübergangs 2. Art beim Sorptionssystem klar machen, siehe Anhang A.1.10.11.

Everett (1952, Tabelle 1) gibt ferner an, dass der Feuchtegehalt beim Sorptionssystem den „Ordnungsparameter“ darstellt, welcher von Landau (1966) für die allgemeine Theorie der Phasenübergänge verwendet wird. Bis auf Normierung und Offset bestätigt sich das, wie ebenfalls in Anhang A.1.10.11 dargestellt wird.

Zusammengefasst kommt man also zu einer Analogie, die für das Verständnis sehr wichtig ist: Der Zahl  $N_{\#w}$  der freien Wassermoleküle entspricht physikalisch beim porösen Medium die Anzahl  $N_d$  von identischen Domänen.

Wenn keine identischen Domänen vorliegen, dann gelangt man zum nachfolgend beschriebenen Modell unabhängiger Domänen.

### 3.5.4. Das Modell unabhängiger Domänen

Im einem Modell unabhängiger Domänen werden unterschiedliche Poren bzw. unterschiedliche Domänen unabhängig voneinander an identische Umgebungsbedingungen angeschlossen, im hier vorliegenden Fall also an die Randbedingungen  $p_g, T, \mu_{wg}$  des Gasnetzwerkes. Der gesamte Feuchtegehalt  $m_{w\ell}$  im betrachteten Referenzvolumen  $V_{REV}$  ergibt sich als Summe aus den Feuchtegehalten von allen unabhängigen Domänen innerhalb des Systems.

#### Unabhängige allgemeine Domänen

Ein beliebiges System setze sich aus unabhängigen allgemeinen Domänen (Abschnitt 3.5.1) mit zwei Zuständen  $Z = 1, 2$  zusammen.

$N_{d,REV}$  sei die Zahl der unabhängigen Domänen innerhalb des  $REV$ . Hat man einen konkreten Systemzustand gegeben, dann sei  $N_{d,1}$  die molare Zahl der Domänen im Phasenzustand 1 und  $N_{d,2}$  sei die Zahl der Domänen im Phasenzustand 2. Es gilt

$$N_{d,1} + N_{d,2} = N_{d,REV} \quad (3.209)$$

Die zwei Sprungpunkte der Domänen sollen jeweils bei den relativen Feuchten  $\varphi_{1 \rightarrow 2}$  und  $\varphi_{2 \rightarrow 1}$  liegen. Man kann nun eine „Domänenverteilungsfunktion“ wie folgt definieren:

$$f_{N_d}(\varphi_{1 \rightarrow 2}, \varphi_{2 \rightarrow 1}) = \frac{1}{N_{d,REV}} \cdot \frac{d^2 N_d}{d\varphi_{1 \rightarrow 2} \cdot d\varphi_{2 \rightarrow 1}} \quad (3.210)$$

Diese Funktion gibt an, wie gross die Zahl der Domänen  $d^2 N_d$  bezogen auf die Gesamtzahl der Domänen  $N_{d,REV}$  ist, welche im Intervall  $d\varphi_{1 \rightarrow 2}$  in Phasenzustand 2 wechseln (also kondensieren) und welche zugleich im Intervall  $d\varphi_{2 \rightarrow 1}$  in Phasenzustand 1 wechseln (also verdampfen). Wie man sich überzeugen kann, ist die Verteilungsfunktion auf Eins normiert:

$$\int_{0\%}^{100\%} \int_{0\%}^{100\%} f_{N_d}(\varphi_{1 \rightarrow 2}, \varphi_{2 \rightarrow 1}) d\varphi_{1 \rightarrow 2} \cdot d\varphi_{2 \rightarrow 1} = 1 \quad (3.211)$$

Dabei ist die Beziehung

$$\iint d^2 N_d = N_{d,REV} \quad (3.212)$$

zu verwenden: Alle  $N_{d,REV}$  Domänen müssen irgendwo zwischen 0 und 100% RH verdampfen und kondensieren.

Wenn der Anfangszustand des Systems bekannt ist, dann lässt sich mit der Domänenverteilungsfunktion berechnen, wie viele Domänen  $dN_d$  bei einer positiven Änderung der Luftfeuchte ( $d\varphi > 0$ ) kondensieren, bzw. wie viele Domänen bei einer negativen Änderung der Luftfeuchte ( $d\varphi < 0$ ) verdampfen.

Leider ist  $\xi_d$  keine empirische Grösse. Man beobachtet ja nicht direkt die Zahl der Domänen. Als messbare Grösse werde daher eine extensive Eigenschaft  $J$  betrachtet. Dies ist z.B. im klassischen Fall (Ferromagnetismus) das gesamte magnetische Moment, bei der Feuchtespeicherung die Kondensatmenge  $M_{wf}$ . Ist die extensive Eigenschaft pro Domäne  $j = J/N_d$  bei gleichem Phasenzustand  $Z = 1, 2$  in allen Domänen gleich gross, d.h.  $j_1 = j_{1,avg}$  und  $j_2 = j_{2,avg}$  dann ergibt sich:

$$\begin{aligned} J &= J_1 + J_2 \\ &= N_{d,1} \cdot j_{1,avg} + N_{d,2} \cdot j_{2,avg} \end{aligned} \quad (3.213)$$

Leider ist die Annahme, dass alle Domänen die gleichen Beiträge zur Kondensatmenge leisten, nur für identische allgemeine Domänen (Abschnitt 3.5.3) realistisch. Modelle mit unterschiedlichen allgemeinen Domänen sind ohne weitere Annahmen aus gemessenen Sorptionskurven  $m_{wf}(\varphi)$  nicht parametrisierbar.

#### Unabhängige elementare Domänen

Meistens werden daher *elementare* Domänen mit zwei Zuständen angenommen (Abschnitt 3.5.2). Diese dürfen dann unterschiedlich sein. Innerhalb dieser Domänen machen alle Wassermoleküle bei den gleichen Randbedingungen  $\varphi_{1 \rightarrow 2}$  und  $\varphi_{2 \rightarrow 1}$  ihren Phasenübergang. (Vergleich: In einem Ferromagneten zeigen alle magnetischen Momente innerhalb einer Domäne in die gleiche Richtung.) Dann lassen sich nicht nur für die Domäne, sondern für jedes einzelne Wassermolekül

bzw. jeden einzelnen Sorptionsplatz eindeutig zwei Sprungstellen angeben. Dies ist das aus der Literatur bekannte „Modell unabhängiger Domänen“ („independent domain model“), in dieser Arbeit genauer als „Modell unabhängiger elementarer Domänen“ bezeichnet.

Für dieses Modell kann man anstelle der Domänenverteilungsfunktion  $f_{Nd}$  direkt eine „Sättigungsfeuchteverteilung“  $f_{mwl,sat}$  definieren:

$$f_{mwl,sat}(\varphi_{1 \rightarrow 2}, \varphi_{2 \rightarrow 1}) = \frac{1}{m_{wl,sat}} \cdot \frac{d^2 m_{wl,sat}}{d\varphi_{1 \rightarrow 2} \cdot d\varphi_{2 \rightarrow 1}} \quad (3.214)$$

Diese Funktion gibt die Feuchtemenge  $d^2 m_{wl,sat}$  an, welche in bestimmten Porenbereichen bzw. elementaren Domänen im Intervall  $d\varphi_{1 \rightarrow 2}$  kondensieren und zugleich im Intervall  $d\varphi_{2 \rightarrow 1}$  verdampfen kann.<sup>94</sup> Wenn sie auf den gesamten Feuchtegehalt  $m_{wl,sat}$  normiert wird, dann ist ihr Integral 1:

$$\int_{0\%}^{100\%} \int_{0\%}^{100\%} f_{mwl,sat}(\varphi_{1 \rightarrow 2}, \varphi_{2 \rightarrow 1}) d\varphi_{1 \rightarrow 2} \cdot d\varphi_{2 \rightarrow 1} = 1 \quad (3.215)$$

Die Funktion taucht bereits bei Everett (1955, S.1552) auf, dort bezeichnet als  $\Phi(x_1, x_2)$ . Sie ist beim hysteretischen System eine Materialkenngrösse - genau wie der Sättigungsfeuchtegehalt  $m_{wl,sat}$  beim nichthysteretischen Material. Der Sättigungsfeuchtegehalt  $m_{wl,sat}$  wird also durch eine ganze Verteilungsfunktion ersetzt.

Genauso wie bei einem nichthysteretischen der aktuelle Feuchtegehalt  $m_{wl}$  stets kleiner oder gleich der Sättigung ist, so ist bei dem hysteretischen System die aktuelle Feuchteverteilung stets kleiner oder gleich der zuvor definierten Sättigungsfeuchteverteilung.

Elementare Domänen sind stets wassergefüllt oder trocken. Der aktuelle Feuchtegehalt  $m_{wl}$  ergibt sich, wenn man weiss, welche Domänen gerade mit Wasser gefüllt und welche trocken sind. Man kann eine Funktion  $\gamma(\varphi_{1 \rightarrow 2}, \varphi_{2 \rightarrow 1})$  definieren, die dies beschreibt:

$$\gamma(\varphi_{1 \rightarrow 2}, \varphi_{2 \rightarrow 1}) = \begin{cases} 1; & d^2 m_{wl}(\varphi_{1 \rightarrow 2}, \varphi_{2 \rightarrow 1}) = d^2 m_{wl,sat} \\ 0; & d^2 m_{wl}(\varphi_{1 \rightarrow 2}, \varphi_{2 \rightarrow 1}) = 0 \end{cases} \quad (3.216)$$

Aus der Funktion  $\gamma$  kann der aktuelle Feuchtegehalt  $m_{wl}$  berechnet werden:

$$m_{wl}(t) = m_{wl,sat} \int_{0\%}^{100\%} \int_{0\%}^{100\%} f_{mwl,sat}(\varphi_{12}, \varphi_{21}) \cdot \gamma(\varphi_{12}, \varphi_{21}, t) \cdot d\varphi_{12} d\varphi_{21} \quad (3.217)$$

Das wird später konkret und anschaulich dargestellt (Abschnitt 4.2.4.2, Abbildung 117). Ebenfalls dargestellt wird, wie man aus einem gemessenen Verlauf des hysteretischen Feuchtegehaltes die Sättigungsfeuchteverteilung  $f_{mwl,sat}$  bestimmt. Dies wurde zuerst von Poulouassilis (1962) gemacht. Auf der Sättigungsfeuchteverteilung beruhen praktisch alle in der Literatur beschriebenen

<sup>94</sup> Die Feuchteverteilungsfunktion ist äquivalent zu einer Verteilungsfunktion der einzelnen Wassermoleküle, weil die Zahl der Moleküle sich aus dem Feuchtegehalt durch Multiplikation mit geeigneten Konstanten ergibt:

$$d^2 N_{\#wl,sat} = d^2 N_{wl,sat} \cdot N_{avogadro} = d^2 m_{wl,sat} \cdot M_m / M_{mol,w} \cdot N_{avogadro}$$

Hysteresis-Modelle (Pham et al., 2005). Die Sättigungsfeuchteverteilung wird nachfolgend auch kurz „Feuchteverteilung“ genannt.

Mualem (1974) betrachtet als bekanntestes *Beispielsystem* für das Modell der unabhängigen elementaren Domänen ein Porensystem aus unterschiedlichen Tintenflaschenporen, welche an ein Gasperkolationsnetzwerk angeschlossen sind (Abbildung 93). Wie man aus den in Abschnitt 3.4.1.1

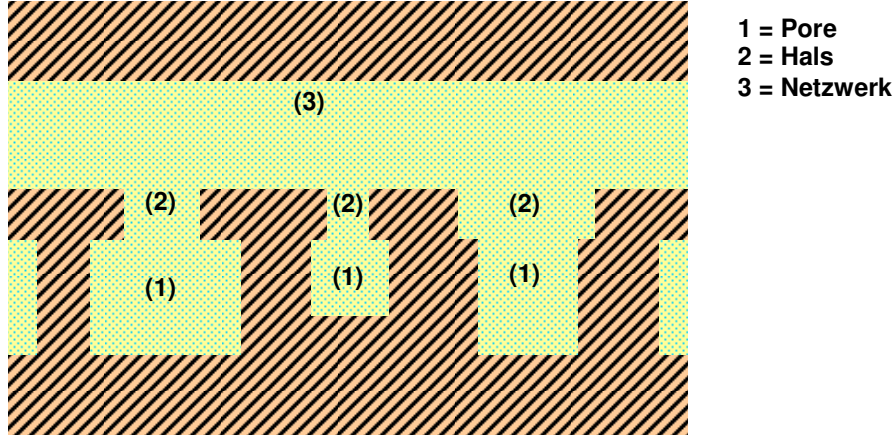


Abbildung 93. Tintenflaschenporen unterschiedlicher Grösse, angeschlossen an ein Gasperkolationsnetzwerk

dargestellten Sorptionsisothermen erkennt, sind die Tintenflaschenporen in der Tat elementare hysteresische Domänen. Die Feuchten  $\varphi_{1 \rightarrow 2}$  und  $\varphi_{2 \rightarrow 1}$  hängen von den Radien der eigentlichen Pore (1) und des Flaschenhalses (2) ab. Das Gasperkolationsnetzwerk (3) kann durch eine zusätzliche nichthysteresische elementare Domäne dargestellt werden. Für dieses System definiert Mualem (1974, Gl.1) eine Porenvolumenverteilungsfunktion wie folgt:

$$f_{V_{por}}(\bar{r}, \bar{\rho}) = \frac{1}{V_{por}} \cdot \frac{d^2 V_{por}}{d\bar{r} \cdot d\bar{\rho}} \quad (3.218)$$

Anstelle der Sättigungsfeuchte  $m_{wl,sat}$  wird das Porenvolumen  $V_{\ell,sat} = V_{por}$  betrachtet, anstelle der Kondensationsluftfeuchte  $\varphi_{1 \rightarrow 2}$  der normierte Radius  $\rho/\rho_{max}$  der Pore und anstelle der Verdampfungsluftfeuchte  $\varphi_{2 \rightarrow 1}$  der normierte Radius  $r/r_{max}$  des Flaschenhalses. Der Zusammenhang zwischen Porenradius und relativer Luftfeuchte ist durch die Kelvin-Beziehung  $r_{kelvin}(\varphi)$  gegeben (Abschnitt 3.4.1.1). Natürlich kann die Verteilungsfunktion  $f_{V_{\ell,sat}}$  des Tintenflaschenmodells trivial in die Feuchteverteilungsfunktion der elementaren Domänen  $f_{mw\ell,sat}(\varphi_{12}, \varphi_{21})$  umgerechnet werden.<sup>95</sup>

Nach Mualem (1973, S.1324) wurde das Modell der elementaren unabhängigen Domänen erstmals von Poulovassilis (1962) auf hysteresische Feuchtespeicherung angewendet. Eine einfach nachvollziehbare Darstellung des Modells mit konkretem Anwendungsbeispiel wird von Peralta (1995a/b) gegeben. Peralta verwendet eine selbst durchgeführte Messung von Pappelholz und parametrisiert damit die Feuchteverteilungsfunktion  $f_{mw\ell,sat}$ . Peralta geht von einem Satz hyste-

<sup>95</sup> Einen strukturellen Unterschied gibt es allerdings, welcher berücksichtigt werden muss: Bei der physikalischen Tintenflaschenpore kann der Flaschenhalsradius  $r$  grösser sein als der Porenradius  $\rho$ . Andererseits erfolgt die Kondensation aus Stabilitätsgründen niemals bei einer kleineren relativen Feuchte als die Verdampfung, d.h.  $\varphi_{1 \rightarrow 2} \geq \varphi_{2 \rightarrow 1}$ . Wenn der Flaschenhals grösser ist, als die eigentliche Pore, dann wird die eigentliche Pore nicht blockiert. Alle Tintenflaschenporen mit  $r > \rho$  müssen daher den nichthysteresischen Domänen mit  $\varphi_{1 \rightarrow 2} = \varphi_{2 \rightarrow 1}$  zugeordnet werden.

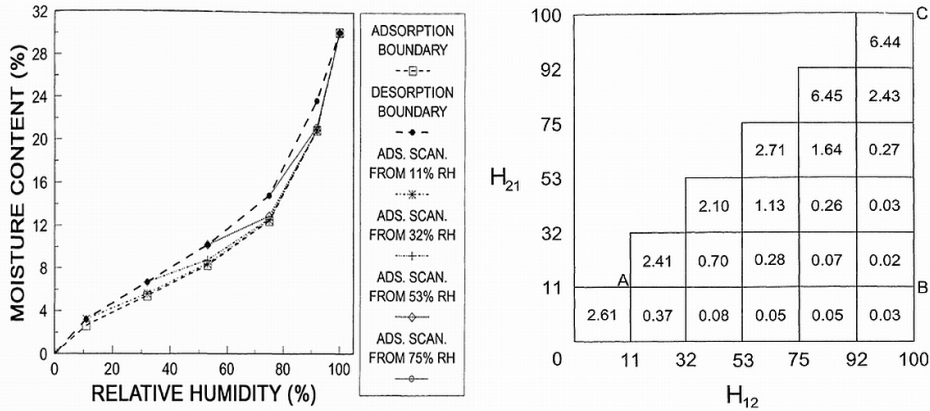


Abbildung 94. Originalillustrationen aus Peralta (1995b). Links: Hysteretische Sorptionskurven, gemessen für Pappelholz. Dargestellt sind die Desorption, die Adsorption sowie ein vollständiger Satz von Adsorption-Zwischenkurven. Aufgetragen ist jeweils der Feuchtegehalt  $m_{wl}$  in  $\text{kg}/\text{kg} \cdot 100\%$  über der relativen Luftfeuchte in % RH. Rechts: Die daraus berechnete Matrixdarstellung der Feuchteverteilungsfunktion  $f_{mwl}$  in der Form  $\Delta m_{wl,sat} / \Delta \varphi_{12} \cdot \Delta \varphi_{21}$ . Die Matrixeinträge sind die Feuchtegehalte  $\Delta m_{wl,sat}$  in  $\text{kg}/\text{kg} \cdot 100\%$ , die Achsen bezeichnen die Feuchteintervalle  $\Delta \varphi_{12}$  und  $\Delta \varphi_{21}$  in % RH.

retischer Sorptionsisothermen aus (Abbildung 94 links), bestehend aus Adsorption, Desorption und einem Satz von Adsorptions-Zwischenkurven. Es wurde an diskreten Punkten (0%, 11%, 32%, 53%, 75%, 92%, 100% RH) gemessen. Daraus lassen sich die Feuchtespeicherkapazitäten  $\Delta m_{wl,sat}(\Delta \varphi_{12}, \Delta \varphi_{21})$  der elementaren Domänen berechnen, die sich im Luftfeuchteintervall  $\Delta \varphi_{12}$  befüllen und im Intervall  $\Delta \varphi_{21}$  entleeren (Abbildung 94 rechts). Die Matrixwerte enthalten die Speicherkapazitäten  $\Delta m_{wl,sat,ij}$ , auf den Achsen sind die Luftfeuchteintervalle eingetragen. Daraus ergibt sich eine diskrete Darstellung der Feuchteverteilungsfunktion:

$$f_{mwl,sat,ij} = \frac{1}{m_{wl,sat}} \cdot \frac{\Delta m_{wl,sat,ij}}{\Delta \varphi_{12,i} \cdot \Delta \varphi_{21,j}} \quad (3.219)$$

wobei die gesamte Feuchtespeicherkapazität sich als Summe der Matrixeinträge ergibt:

$$m_{wl,sat} = \sum_{ij} \Delta m_{wl,sat,ij} \quad (3.220)$$

Glücklicherweise ist die diskrete Funktion  $f_{mwl,sat,ij}$  (auch ohne, dass man sie interpoliert) bereits ausreichend, um das Modell anzuwenden. Dies gilt zumindest solange man sich nur für Feuchtegehalte  $m_{wl}(\varphi_i)$  interessiert, welche sich an den relativen Luftfeuchten  $\varphi_i = 0\%, 11\%, 32\% \dots$  befinden.

Die Bestimmung von der diskreten Feuchteverteilungsfunktion und von nicht gemessenen Sorptionskurven aus dem Modell lässt sich mit Hilfe der Beschreibung von Peralta (1995a/b) sehr einfach in einer Tabellenkalkulation durchführen. Im Rahmen dieser Arbeit werden die eigenen Messwerte nach diesem Verfahren interpretiert (Kapitel 4 und 5). Ausserdem sollen die hysteretische Porenwechselwirkung und das thermodynamische Kondensationspotential allgemein bestimmt werden. Wie man leicht einsieht, lassen sich bei unabhängigen Domänen Porenwechselwirkungsenergie

und Kondensationspotential (Abschnitt 2.3) in diesem Fall wie folgt darstellen:

$$\begin{aligned}\Delta U_{\text{pores},\ell} &= M_m \cdot \sum_{i,j} \Delta u_{\text{pores},\ell,ij} \left( \Delta m_{wl,ij} \right) \\ \Phi_{TD,\ell} &= \sum_{i,j} \Phi_{TD,\text{free},\ell} \left( \Delta m_{wl,ij} \right) + M_m \cdot u_{\text{pores},\ell,ij} \left( \Delta m_{wl,ij} \right)\end{aligned}\tag{3.221}$$

Die Porenwechselwirkungsenergien und die Kondensationspotentiale der einzelnen Domänen-gruppen addieren sich. Die Porenwechselwirkung einer einzelnen Domänengruppe ist durch die Gleichungen aus Abschnitt 3.5.2 gegeben.

### 3.5.5. Abwandlungen des Domänenmodells

#### 3.5.5.1. Grenzen des Modells unabhängiger elementarer Domänen

Das Modell unabhängiger elementarer Domänen kann als Standardmodell der hysteretischen Feuchtesorption angesehen werden. Wie die in Abschnitt 3.5.4 gemachten allgemeinen Ausführungen zeigen, ist die Gültigkeit dieses Modells nicht auf Systeme mit Tintenflaschenporen beschränkt. Im Prinzip lässt sich jedes System in allgemeine Domänen unterteilen, wenn man darunter einfach thermodynamische Untersysteme versteht (Abschnitt 3.5.1). Es können jedoch verschiedene Gründe dafür bestehen, dass das Modell unabhängiger elementarer Domänen von der Wirklichkeit abweicht, bzw. nicht angewendet werden kann:

1. Das System kann nicht in *elementare* Domänen unterteilt werden. Dies ist insbesondere bei kleinen relativen Feuchten und erhöhten Temperaturen (Trocknung) zu erwarten. Die Ursache ist, dass dieselben Wassermoleküle / Domänen mehrere kondensierte Bindungszustände haben. Beispiele sind: Überwindung mehrerer Oberflächenenergiebarrieren; mehrere Phasenübergänge; unterschiedliche Bindungsenergie vor und nach Hydratation der Materialstruktur.

Wird jedes Wassermolekül mit nur einem Phasenübergang auf *eindeutige* Weise gebunden (egal, ob physisorbiert, chemisorbiert, absorbiert, gruppenkondensiert usw.) dann kann man davon ausgehen, dass elementare Domänen mit eindeutigen Sprungstellen bei den relativen Feuchten  $\varphi_{1 \rightarrow 2}$  und  $\varphi_{2 \rightarrow 1}$  vorliegen. Bei den zahllosen Sorptionsmechanismen aus Abschnitt 3.3 und 3.4 wurde stets eine eindeutige Funktion  $\Delta u_{\text{pores},\ell}(m_{wl})$  zugrundegelegt, die zu einer eindeutigen Bindungsenergie und damit zu eindeutigen Sprungstellen führte.

Ist die Annahme elementarer Domänen dennoch einmal nicht ausreichend, dann besteht eine mögliche Erweiterung des Modells darin, einen dritten Zustand  $Z = 3$  zu berücksichtigen, sodass man dann einen gasförmigen Zustand ( $g$ ) und zwei kondensierte, d.h. flüssige bzw. gebundene Zustände ( $wl1$ ) und ( $wl2$ ) hat. Dann erhöht sich allerdings auch die Zahl der Sprungpunkte; es kommen noch  $\varphi_{2 \rightarrow 3}$  und  $\varphi_{3 \rightarrow 1}$  hinzu und die Feuchteverteilungsfunktion  $f_{mwl}(\varphi_{1 \rightarrow 2}, \varphi_{2 \rightarrow 1}, \varphi_{2 \rightarrow 3}, \varphi_{3 \rightarrow 1})$  wird ohne vereinfachende Annahmen kaum empirisch zu bestimmen sein.

2. Das System kann nicht in *unabhängige* Domänen unterteilt werden. Dies ist besonders im hochfeuchten „überhygroskopischen“ Bereich der Fall: Wenn das Material richtig nass wird, ist nämlich das gasförmige Perkulationsnetzwerk, über welches die Randbedingung ( $p_g, p_{wg}, T$ ) den Sorptionsplatz erreicht, gar nicht mehr vorhanden. Bei der Desorption kommt es zum Wassereinschluss: Das ganze Porensystem verhält sich wie eine grosse Tintenflaschenpore. Erst bei hinreichend niedriger Luftfeuchte, dem Siedepunkt „bubbling point“ des porösen Materials bildet sich dann plötzlich ein Gasnetzwerk und das Porensystem entleert sich schlagartig. Dies soll in Abschnitt 3.5.5.3 am Beispiel illustriert werden. Bei der Adsorption kann es umgekehrt auch zum Lufteinschluss kommen (Abschnitt 3.4.2): Im Porennetzwerk wird eine grössere Menge Inertgas eingeschlossen und das Wasser kann nicht eindringen.



Eine allgemeine Untersuchung, wie die Netzwerkeffekte die Sorptionskurven beeinflusst findet sich bei Seaton (1991), siehe auch den Review von Rouquerol et al. (1999, S.210f.) Im Domänenmodell können bestimmte Korrekturen angebracht werden; es ergibt sich ein „Modell abhängiger Domänen“, siehe z.B. Mualem (1984). Schliesslich kann das Porennetzwerk direkt in sogenannten Netzwerkmodellen simuliert werden, siehe z.B. Carmeliet (1999). Natürlich ist die Komplexität bei Systemen mit abhängigen Domänen viel grösser als bei unabhängigen Domänen und es müssen stark vereinfachende Annahmen bezüglich des Porensystems getroffen werden, welche dann ihrerseits wieder zu Abweichungen zwischen Modell und Realität führen.

3. Das Modell kann nicht vollständig parametrisiert werden. Als Messgrundlage sind eine Adsorption, eine Desorption und eine vollständiger Satz von Zwischenkurven (entweder Adsorption oder Desorption) erforderlich. Um das Modell mit weniger Kurven zu parametrisieren, muss man zusätzliche vereinfachende Annahmen machen, welche üblicherweise die Feuchteverteilungsfunktion  $f_{mwl}$  betreffen. In dieser Arbeit wurden für den hygroscopischen Bereich bis 92% RH die erforderlichen Messungen für eine vollständige Parametrisierung gemacht. Im überhygroscopischen Bereich werden vereinfachte Modelle verwendet. Diese Modelle sollen daher im Zusammenhang mit der Auswertung der Messung (Kapitel 5) dargestellt werden.
4. Das Modell berücksichtigt keine zeitabhängige Hysterese. Beim Modell elementarer unabhängiger Domänen wird angenommen, dass die Befüllung und Entleerung instantan erfolgt, entsprechend den Befüllungs- und Entleerungsfeuchten  $\varphi_{1 \rightarrow 2}$  und  $\varphi_{2 \rightarrow 1}$ . Für die Berücksichtigung einer zeitabhängigen Hysterese ist das Modell zu erweitern, z.B. durch eine exponentielle Annäherung ans Gleichgewicht, wie bereits allgemein dargestellt wurde in Abschnitt 2.5. Konkrete Ausführungen folgen in Abschnitt 5.6.2.

Die ersten beiden angesprochenen Punkte (nicht-elementare Domänen im hygroscopischen Bereich, abhängige Domänen im überhygroscopischen Bereich) sollen nachfolgend wiederum an einfachen physikalischen Beispielsystemen illustriert werden.

#### 3.5.5.2. Nicht elementare Domänen (mehrere Phasenübergänge)

Als Beispiel für ein System mit nicht-elementaren Domänen soll nachfolgend der Gips betrachtet werden. Eine genauere Beschreibung dieses Materials findet sich in Anhang A.1.11.3. Im Gips kommt das kondensierte Wasser in folgenden Formen vor: In den Poren kondensiertes Wasser und durch Hydratation gebundenes Wasser. Letzteres kann in zwei Hydratzuständen vorliegen: Gips-Hemihydrat  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  oder Gips-Dihydrat  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Vereinfacht kann man sagen, dass im Gips-Hemihydrat das hydratisierte Wasser in Schichten angeordnet ist, im Gips-Dihydrat ist das Wasser röhrenförmig angeordnet (siehe die Schemazeichnung Abbildung 95). Es soll nun angenommen werden, dass die Hydratation und Dehydratation bei einer ganz

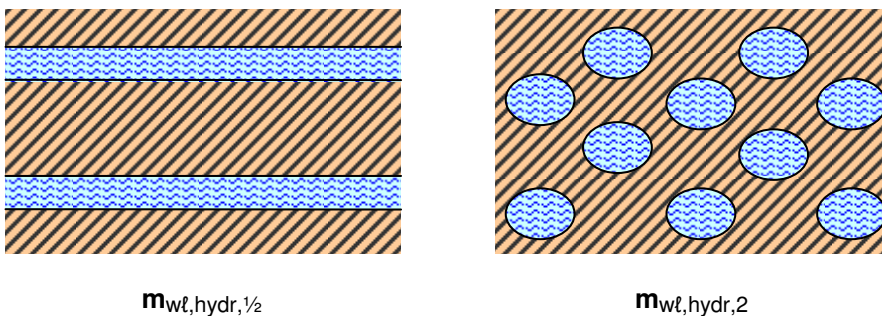


Abbildung 95. Hydratfeuchtegehalte im Gips-Hemihydrat (links) und im Gips-Dihydrat (rechts)



bestimmten relativen Luftfeuchte bzw. Temperatur stattfinden. Desweiteren wird grob angenommen, dass auch Kondensation und Verdampfung des Wassers in den Poren bei einer bestimmten Luftfeuchte bzw. Temperatur stattfinden soll (d.h. die Poren sind identisch). Insgesamt sollen drei unterschiedliche Systemzustände betrachtet werden:

- Gips-Hemihydrat trocken. Feuchtegehalt:  $m_{wl,hydr,1/2}$
- Gips-Hemihydrat + kondensiertes Wasser in den Poren.<sup>96</sup> Feuchtegehalt:  $m_{wl,hydr,1/2+liq}$
- Gips-Dihydrat + kondensiertes Wasser in den Poren. Feuchtegehalt:  $m_{wl,hydr,2+liq}$

Die zugehörige hysteretische Feuchtesorptionskurve ist in Abbildung 96 grob schematisch dargestellt. Die Sprungstellen in der Abbildung wurden so gewählt, dass die sich ergebenden Sorp-

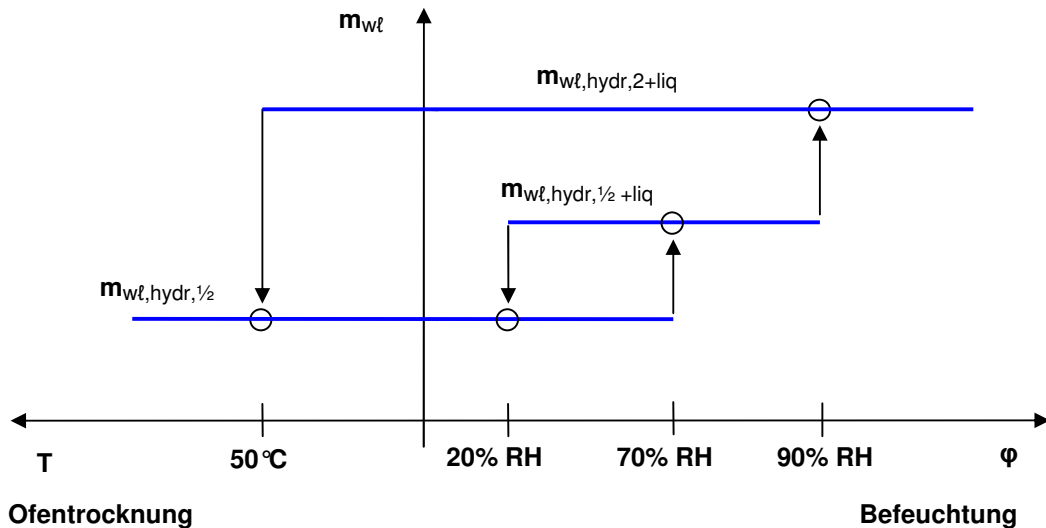


Abbildung 96. Hysteretisches Sorptionskurvensystem für Gips. Aufgetragen ist der Feuchtegehalt in kg/kg nach rechts über der relativen Luftfeuchte (bei Standardtemperatur  $20^\circ\text{C}$ ) und nach links über der Temperatur (in einem Trockenofen).

tionskurven den real gemessenen Kurven ähnlich sehen (Anhang A.2.5.3). Wie man sieht, ist das Dihydrat  $m_{wl,hydr,2(+liq)}$  wesentlich schwerer zu trocknen, als das Hemihydrat  $m_{wl,hydr,1/2+liq}$ .

Das gezeigte Verhalten lässt sich nicht aus elementaren unabhängigen Domänen zusammensetzen. Der Anteil des Wassers entsprechend  $m_{wl,hydr,1/2}$  kann sich nämlich im Hemihydrat oder im Dihydrat befinden und trocknet nicht bei einer eindeutigen Randbedingung, sondern entweder bei  $20\% \text{ RH}$  oder erst bei Ofentrocknung mit  $50^\circ\text{C}$ . Im Modell der unabhängigen elementaren Domänen muss sich die Gesamt-Wassermenge (Gesamt-Domäne) jedoch in Teilmengen (elementare Domänen) zerlegen lassen, welche alle eine eindeutige Adsorptions- und Desorptionsrandbedingung besitzen.

Dass Gips, zumindest wenn man ihn dehydriert, nicht durch unabhängige Domänen erklärt werden kann, wird in Abschnitt 4.2.4.3 quantitativ belegt. Allgemein führen multiple Phasenübergänge, mehrere Hydratisierungsgrade oder Strukturveränderungen zu Abweichungen vom Verhalten elementarer Domänen. Diese Abweichungen sind allgemein aus dem Aussehen der

<sup>96</sup> Möglicherweise ist dieser Zustand auch ein Übergangszustand zwischen Hemihydrat und Dihydrat; dies beeinträchtigt die im Text gegebene Argumentation nicht. Diese beruht darauf, dass drei unabhängige Feuchtezustände im Gips vorliegen, nicht jedoch, wie diese genau aussehen.

Sorptionskurvensysteme ablesbar, wie noch dargestellt wird (Abschnitt 5.1.5). Allerdings gibt es auch Strukturveränderungen in Materialien, welche mit dem Modell verträglich sind, es sei an das Beispiel zur Feuchtesorption in Ton erinnert (Abschnitt 3.4.5).

#### 3.5.5.3. Abhängige Domänen (Netzwerkeffekt)

In diesem Abschnitt soll am einfachen Beispiel thermodynamisch beschrieben werden, wie der Hysterisis-Effekt bei abhängigen Domänen aufgrund der Blockierung des gasförmigen Perkulationsnetzwerkes zustande kommt. Eine genauere Darstellung mit Bezug auf die Literatur wird im Zusammenhang mit den Sorptionskurvenmodellen (Abschnitt 5.1.6) gegeben. Man betrachte ein Porennetzwerk, wie es in Abbildung 97 dargestellt ist. Für die Beschreibung werde vereinfachend nur ein unabhängiger Feuchtegehalt, der Gesamtfeuchtegehalt  $m_{wl}$  verwendet. Das ganze Porensystem soll als eine sehr komplexe allgemeine Domäne aufgefasst werden. Das System ähnelt

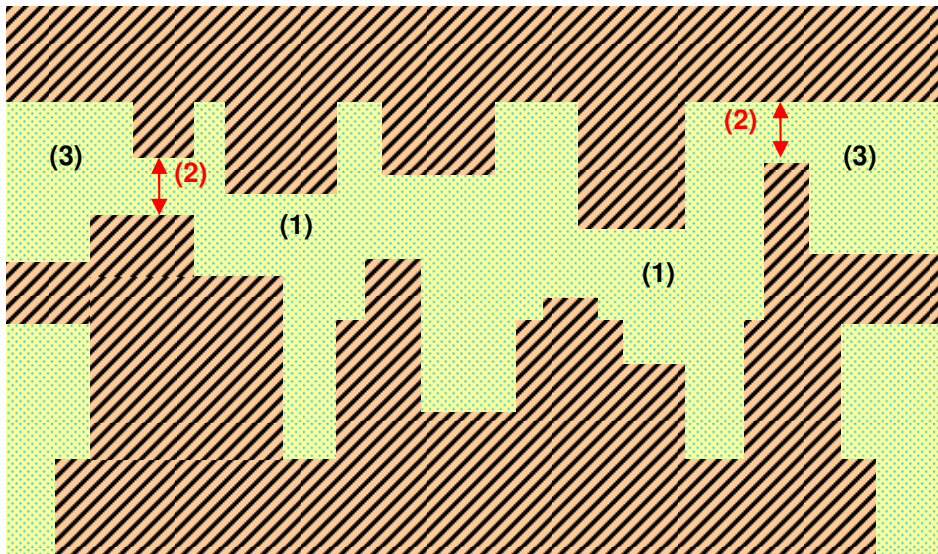


Abbildung 97. Porensystem mit innerem Netzwerk (1), Engstelle (2) und äusserem Netzwerk (3)

der Tintenflasche (Abschnitt 3.4.1.1), aber anstelle der inneren Pore gibt es nun ein ganzes inneres Netzwerk. Es ist durch Engstellen einer charakteristischen Grösse (2) vom äusseren Netzwerk (3) getrennt. Das äussere Netzwerk (3) entspricht dem Perkulationsnetzwerk. Ist der ganze innere Bereich blockiert, dann wird das äussere Netzwerk nur einen kleinen oberflächennahen Bereich des Materials umfassen, wie in der Abbildung dargestellt. Alternativ kann man auch wie Seaton (1991) annehmen, dass es ein grobes äusseres Netzwerk (z.B. Mikrorisse oder Korngrenzen im Material) gibt und darin feinporige Bereiche, die das innere Netzwerk enthalten. In jedem Fall ist das Porenvolumen im inneren Netzwerk bzw. die dazu gehörige Sättigungsfeuchte eher gross und das Porenvolumen im äusseren Netzwerk eher klein. Dies ist anders als bei einem System aus unabhängigen Domänen, wo ein grosser Teil des Porenvolumens durch das Perkulationsnetzwerk (3) eingenommen wird.

Die „Perkolationsschwelle“ wird durch die Engstellen (2) bestimmt. Man kann sich vorstellen, dass diese den schmalsten Poren entsprechen, welche entleert werden müssen, damit sich durchgehende gasförmige Pfade durch das innere Porensystem bilden.<sup>97</sup>

<sup>97</sup> Einerseits gibt es eine gasförmige Perkolationsschwelle: Bilden sich ein durchgehend gasförmige Pfade im Porensystem,

Um so einfach wie möglich zu beschreibendes System zu haben, werden in dem Beispiel noch folgende Zusatzannahmen gemacht:

- Die Feuchtespeicherung innerhalb der beiden Netzwerke ist nichthysteretisch. Es soll sozusagen kein „kleinen Tintenflaschen“ innerhalb der „grossen Tintenflasche“ (dem inneren Porennetzwerk) geben.
- Die Poren des äusseren Netzwerkes sollen alle grösser sein als die grössten Poren des inneren Netzwerkes. Dann wird die Feuchte dort grundsätzlich erst dann kondensieren, wenn das innere Netzwerk wassergesättigt ist. Ein Lufteinschluss wird nicht berücksichtigt.

Die erste Annahme besagt, dass durch zwei Feuchtegehalte, nämlich den des inneren Netzwerkes  $\Delta m_{wl,int}$  und den des äusseren Netzwerkes  $\Delta m_{wl,ext}$  der Systemzustand beschrieben werden kann. Aus der zweiten Annahme folgt, dass bereits der Gesamtfeuchtegehalt

$$m_{wl} = \Delta m_{wl,int} + \Delta m_{wl,ext} \quad (3.222)$$

für die Charakterisierung des Systemzustandes ausreichend ist.

Ohne eine explizite Beispielrechnung durchzuführen, sei nur das plausible Ergebnis dargestellt. Die Energiefunktion hat sicherlich das in Abbildung 98 dargestellte Aussehen: Sie sieht fast genau

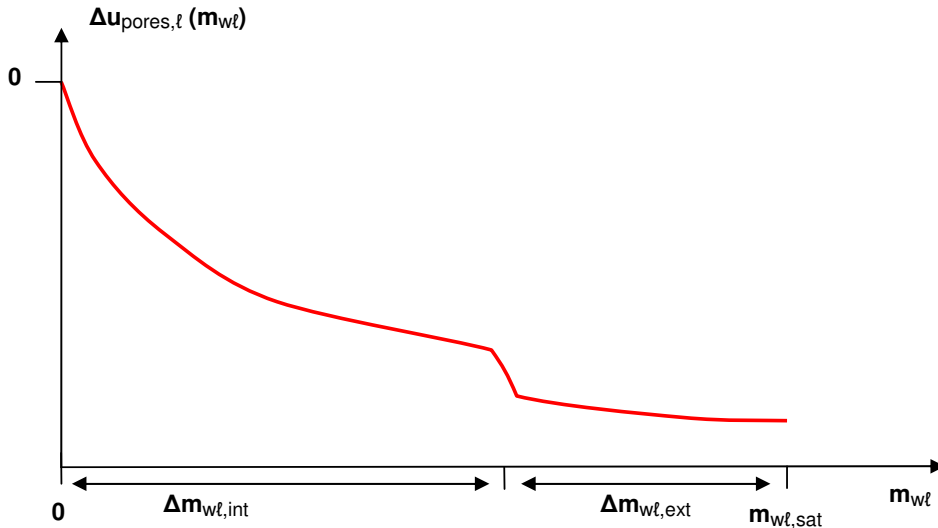


Abbildung 98. Schematische Darstellung der Porenwechselwirkungsenergie  $\Delta u_{pores,\ell}$  (in Joule/kg) in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt  $m_{wl}$  (in kg/kg) für ein System mit abhängigen Domänen (siehe Text)

so aus wie beim System der Tintenflaschenpore nach Abschnitt 3.4.1.1. Die geraden Abschnitte wurden durch gekrümmte Abschnitte ersetzt, worin sich die Porengrössenverteilungen von innerem und äusserem Netzwerk widerspiegeln. Die Stufe mit einer starken Bindungsenergie  $d(\Delta u_{pores,\ell}/dm_{wl})$  ist durch die Engstellenporen hervorgerufen.

Die zugehörige Sorptionsisotherme ist in Abbildung 99 dargestellt. Beim Adsorptionsprozess folgt die Kurve der nichthysteretischen Porengrössenverteilung. Zuerst füllt sich das innere Netzwerk mit Wasser. Danach füllt sich das äussere Netzwerk.

kann das Material schlagartig austrocknen. Andererseits gibt es auch eine flüssige Perkolationschwelle: Bilden sich durchgehend flüssige Pfade im Porensystem, kann das Material die Feuchte besser leiten und es erhöht sich die Feuchteleitfähigkeit, siehe z.B. Carmeliet (1999).

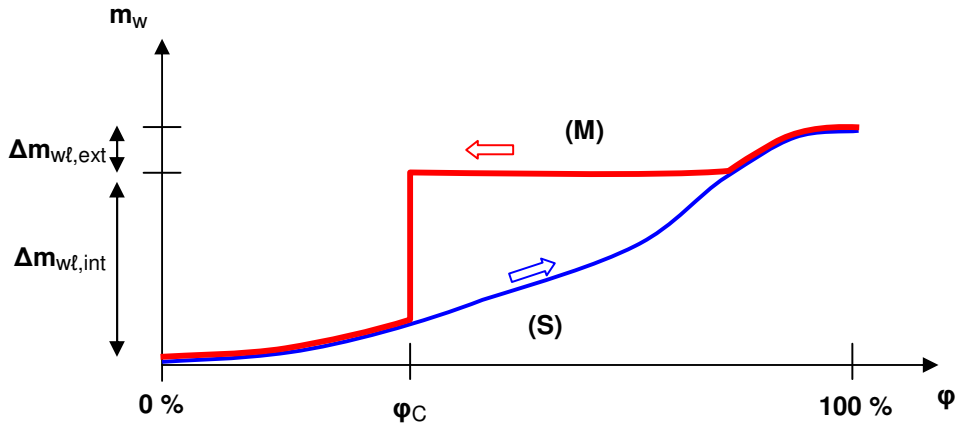


Abbildung 99. Hysteretische Sorptionsisothermen (Adsorption, Desorption) für ein System mit abhängigen Domänen (siehe Text.) Aufgetragen ist der Feuchtgehalt  $m_{wl}$  in kg/kg über der relativen Luftfeuchte  $\varphi$  in %.

Bei der Desorption entleeren sich zunächst die groben Poren des Perkulationsnetzwerkes in den äusseren Materialbereichen. Danach bleibt die Feuchte jedoch im Material gefangen, so lange, bis sich an der Perkulationsschwelle („bubbling point“) mit der relativen Feuchte  $\varphi_C$  auch die Engstelle entleeren kann. Die Barriere in der Energiefunktion wird dann überwunden. Es entleert sich schlagartig ein grosser Teil des inneren Netzwerkes. Kennzeichnend für diese Materialien ist eine ganz ausgeprägte Stufe in der Desorptionskurve. Nach Sing (1985) bzw. Rouquerol et al. (1999, S.205) entspricht dieser Kurvenverlauf dem Hysteresis-Typ H2, zu dem die meisten Materialien mit einem stark heterogenen Porennetzwerk gehören, also auch die meisten in dieser Arbeit untersuchten Materialien.<sup>98</sup>

### 3.6. Feuchtesorption bei konkreten Materialien

Es ist nun die Frage, bei welchen Materialien bzw. Materialgruppen die in diesem Kapitel beschriebenen Feuchtesorptionsmechanismen konkret auftreten.

Oberflächensorption, Kapillarkondensation und Netzwerkeffekte treten bei praktisch allen Materialien auf. Sonderfälle sind Materialien, welche nicht porös sind (z.B. Glas, Metall, makroskopische Kristalle) oder welche nur aus Mikroporen bestehen. Aufgrund der Porengrössenverteilung kann mit Hilfe der Grafik aus Abschnitt 3.1.2.3 auf die Oberflächensorption und Kapillarkondensation geschlossen werden.

Abgesehen von der Porengrössenverteilung unterscheiden sich die Materialien physikalisch und chemisch in vielen Gesichtspunkten. Diese Unterschiede beeinflussen vorwiegend das Sorptionsverhalten bei sehr niedriger Luftfeuchte, sowie bei Erhitzung / Trocknung. Es ergeben sich die folgenden Effekte:

- Hydrophile oder hydrophobe Porenoberflächen (dies beeinflusst auch die Sorption bei höherer Luftfeuchte)
- Chemische Bindung von Wassermoleküle an der Oberfläche, wobei OH-Gruppen (Hydroxylgruppen) erzeugt werden: Hydroxylierung / Dehydroxylierung

<sup>98</sup> Für eine definitive Einschätzung müsste jedoch im überhygroskopischen Bereich eine Adsorptions- und Desorptionsmessung vorliegen. Für die untersuchten Materialien liegen bislang nur eine überhygroskopische Desorptionsmessungen und keine Adsorptionsmessungen vor; siehe Kapitel 5.

- Physikalische Einlagerung von Wasser in nicht-inerte Mikroporen bzw. Spalt-poren: Kolloid-verhalten, Quellen und Schwinden
- Chemische Integration in die Struktur: Hydratation / Dehydratation

Gruppiert man die Materialien nach ihrer physikalisch-chemischen Zusammensetzung, dann kann man für die in dieser Arbeit untersuchten Materialien die folgende Unterteilung wählen:

- Lehm: Silikate, Alumosilikate incl. Tonminerale, ggf. Kalk; Mischung aus Ton (Nano- und Mikropartikel bis 2 µm) und Sand
- Ziegel: Silikate, Alumosilikate, ggf. Kalk (wie bei Lehm); durch starkes Erhitzen dehydriert und gesintert
- Gipskarton: Zu 80% Kalziumsulfat-Dihydrat (Salz / Ionenkristall)
- CSH-Materialien: Hauptsächlich aus nanokristallinem Kalziumsilikathydrat bestehend (z.B. Tobermorit, Jennit), sowie aus Quarzsand („Zuschlag“). Daneben Kalziumhydroxid (Portlandit) und in kleineren Mengen Sulfate, Aluminat, Ferrite. Zu diesen Materialien gehören Mörtel, Beton, Porenbeton, Kalziumsilikatdämmung, Kalksandstein.
- Holz: Zellulose, Hemizellulose, Lignin in der Zellwand; teilweise kristalline Bereiche, teilweise amorphe Bereiche mit Mikroporen bzw. mit organischer Polymer-Wasser-Lösung.

Die Abbildung 100 skizziert ganz grob den Zusammenhang zwischen Materialgruppe und auftretenden Feuchtesorptionsmechanismen. In Anhang A.1.11 wird eine umfassende Literaturrecherche

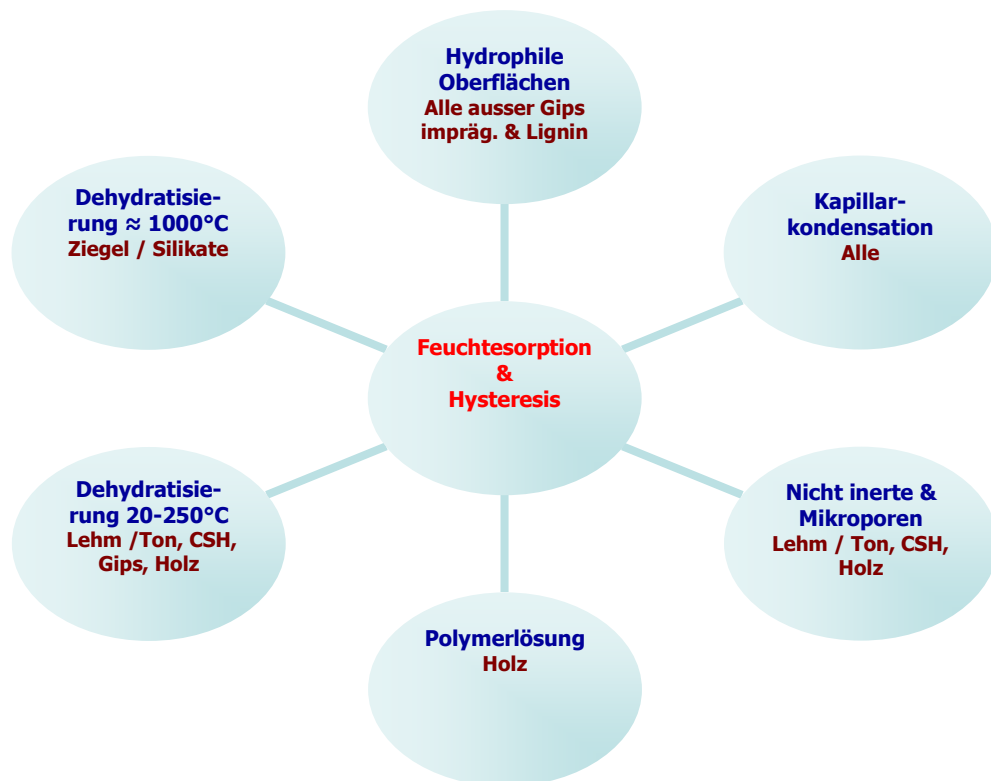


Abbildung 100. Grundlegende Mechanismen der Feuchtesorption und der Hysterese bei unterschiedlichen Materialgruppen.

präsentiert, in welcher für die unterschiedlichen Materialgruppen die chemische Beschaffenheit

und die Mechanismen der Feuchtesorption dargestellt werden. Der Leser sei motiviert, eine Reise durch Mineralogie, Botanik (Holz), Chemie und Bauchemie zu machen.

## 4. Experimentell untersuchte Materialien

### 4.1. Durchführung der Experimente

#### 4.1.1. Einleitung

Die im Rahmen dieser Promotion durchgeführten Messungen hatten zum Ziel, das hysteresische Feuchtespeicherverhalten (Sorptionsverhalten) von repräsentativen Baumaterialien im hygroskopischen Bereich zu bestimmen. Das Feuchteleitverhalten wurde nicht betrachtet. Die Sorptionsmessungen wurden in Übereinstimmung mit EN ISO 12571 durchgeführt. Danach gibt es zwei unterschiedliche Verfahren für Sorptionsmessungen: a) das Exsikkatorverfahren und b) das Klimakammerverfahren. Beim Exsikkatorverfahren werden die Materialproben zusammen mit einer Salzlösung in einem luftdichten Glasgefäß (Exsikkator) gelagert, beim Klimakammerverfahren in klimatisierten Räumen. Der Feuchtegehalt wird in beiden Fällen aus dem Gewicht bestimmt, sobald sich das Gleichgewicht zwischen Materialprobe und Umgebung eingestellt hat. Da Klimakammern zur Verfügung standen, wurde bei diesem Experiment das Klimakammerverfahren gewählt. Dabei werden zwar nur wenige Feuchtestufen gemessen (entsprechend der Zahl der Klimakammern), dafür gibt es jedoch keine Kapazitätsprobleme und es kann der Feuchtegehalt einer grossen Zahl von Proben mit relativ hoher Genauigkeit gleichzeitig bestimmt werden. Die Klimakammern wurden noch durch zwei luftdichte „Glove-Boxen“ ergänzt, in welchen die Feuchtestufen 0% RH und 92% RH realisiert wurden.

Am Aufbau des Experimentes und an der Bereitstellung der Materialproben beteiligten sich unterschiedliche Personen und Institutionen; insbesondere Mitarbeiter der Abt. Bautechnologien (EMPA Dübendorf, Schweiz), das Labor des Institutes Bauklimatik (TU Dresden, Deutschland) und einige beauftragte Firmen.<sup>99</sup> Mein eigener Anteil bestand hauptsächlich in der Planung und Durchführung des Experimentes.

Es wurden vier Messreihen an 11 bautypischen Materialien gemacht:

- Bestimmung der Haupt-Adsorptionskurve („Adsorption“): Wassergehalte der anfangs trockenen Probe (0% RH) bei steigender relativer Luftfeuchte, beginnend bei 0% RH.
- Bestimmung der Haupt-Desorptionskurve („Desorption“): Wassergehalte der anfangs feuchten Probe (92% RH) bei sinkender relativer Luftfeuchte. Je höher die Differenz der Wassergehalte zwischen der Adsorptionskurve und der Desorptionskurve ist, desto ausgeprägter ist die Hysteresis.
- Folgende Zwischenkurven („Scanning Curves“) zwischen den beiden Hauptkurven wurden gemessen: Ausgehend von einer teilweisen Aufsättigung (Adsorption auf 80% RH bzw. 50% RH) wurden die Wassergehalte bei Desorption gemessen (primäre Desorption ab 80% bzw. ab 50%).

<sup>99</sup> Bereitstellung und Zuschneiden der Materialproben (ausser Holz): Rudolf Plagge und Frank Meissner (Institut Bauklimatik, TU Dresden, Deutschland). Bereitstellung der Holzproben: Daniel Heer (Abt. Holz, EMPA Dübendorf, Schweiz). Imprägnierung der Proben: Paul Raschle und Regula Haag (Abt. Mikrobiologie, EMPA St.Gallen, Schweiz). Entwurf und Bau einer Glove-Box für 0% RH: Roger Vonbank (Abt. Bautechnologien, EMPA Dübendorf). Entwurf einer Glove-Box für 92% RH: Roger Vonbank. Bau der Glove-Box: Firma Hofmänner-AG Kunststoffverarbeitung (Gockhausen, Schweiz). Erschütterungsfreier Tisch für den Versuchsaufbau: Rudi Blessing (Abt. Bautechnologien, EMPA Dübendorf). Lieferung einer Präzisionswaage: Firma Mettler-Toledo (Niederlassung Greifensee, Zürich, Schweiz). Programmierung einer Auslesesoftware für die Waage: Stefan Carl (Abt. Bautechnologien, EMPA Dübendorf). Konzept einer Stickstoff-Inertisierung der Glove-Box für 92% RH: Paul Raschle und ich selbst. Installation des Stickstoff-Gasanschlusses: Firma Messer (Lenzburg, Schweiz). Lieferung eines Messgerätes zur Sauerstoff-Kontrollmessung: Firma Krumpholz Laborhandel (Niederselters, Deutschland). Überdruck-Ventil in der Glove-Box: Entwurf von mir. Konstruktionszeichnung: Heinz Altorfer (Abt. Konstruktion, EMPA Dübendorf, Schweiz). Ausführung: Erwin Pieper (Abt. Metallbearbeitung, EMPA Dübendorf). Wartung und Auslesung der Klimalogger (Temperatur und Luftfeuchte) in den Klimakammern während des Versuchszeitraums: Roger Vonbank.



- Als neuartiges Experiment wurde eine Langzeitmessung bei hoher relativer Luftfeuchte gemacht: Die anfangs trockenen Proben wurden für einen Zeitraum von 8 Monaten einer Luftfeuchte von 92% RH ausgesetzt und der langsame zeitabhängige Anstieg der Wassergehalte (zeitabhängige Hysteresis) wurde beobachtet.

Zur Berücksichtigung des Quell- und Schwindverhaltens der Materialien wurde auch die Änderung des Probenvolumens im Gesamt-Feuchteintervall (0% RH - 92% RH) bestimmt.

#### 4.1.2. Aufbau und Beschreibung der Experimente

##### 4.1.2.1. Probenvorbereitung

Für die Sorptionsexperimente standen fertig zugeschnittene Proben aus verschiedenen Baumaterialien zur Verfügung. Alle Proben hatten eine Dicke von 1 cm; einige Proben waren von quadratischer Grundfläche der Abmessungen 4 x 4 cm, einige Proben waren von kreisförmiger Grundfläche mit einem Durchmesser von ebenfalls 4 cm. Die Abbildung 101 zeigt eine Ansicht dieser Materialproben der TU Dresden. Die von der EMPA zur Verfügung dargestellten Holzproben

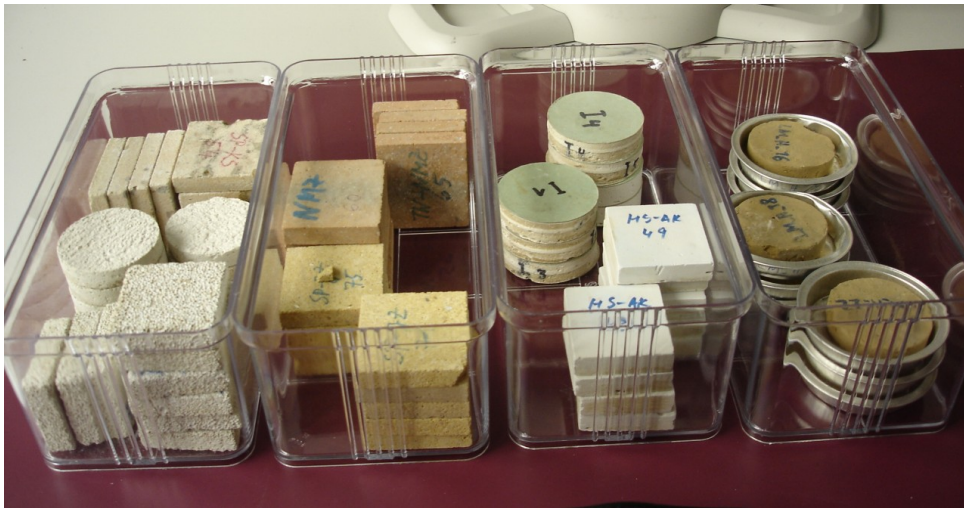


Abbildung 101. Für die Sorptionsmessungen verwendete Materialproben. Linke Schale, von vorne nach hinten: Porenbeton, Klimaputz, Kalksandstein. Zweite Schale von links: Ziegel (Fabrikat „Jöns“), Ziegel (Fabrikat „Wienerberger“). Zweite Schale von rechts: Kalziumsilikatdämmung, Gipskarton („Grün“). Rechte Schale: Lehmputz.

sind in Abbildung 102 gezeigt. Folgende 11 Materialien wurden untersucht:

1. „Brick Joens“: Ziegel (Ziegelwerk Jöns)
2. „Brick Wienerberger“: Ziegel (Wienerberger Ziegelindustrie)
3. „Lime Sand Brick“: Kalksandstein
4. „Calcium Silicate Board“: Kalziumsilikatdämmplatte (Firma Calsitherm)
5. „Autoclaved Aerated Concrete“: Porenbeton (Firma Xella)
6. „Clima Plaster“: Klimaputz (= Trasskalkputz, Firma Hufgard)
7. „Gypsum Board“: Gipskartonplatte (grün, imprägniert)
8. „Clay Mortar“: Lehmputz (Labor IBK Dresden)
9. „Spruce“: Fichtenholz (Herkunftsland Schweiz)



Abbildung 102. Für die Sorptionsmessungen verwendete Holzproben. Die Holzbalken sind von links nach rechts: Eiche, Fichte und Buche. Die darunter liegenden fertig zugeschnittenen Proben sind von links nach rechts: Eiche, Buche und Fichte.

10. „Beech“: Buchenholz (Rotbuche, Herkunftsland Schweiz)

11. „Oak“: Eichenholz (Herkunftsregion Europa)

Die Sorptionsmessungen erforderten eine längere Lagerung unter hochfeuchten Klimabedingungen (Feuchtestufen 80% sowie insbesondere 92%.) Die Proben waren daher gegen einen eventuellen Schimmelbefall zu imprägnieren. Die Imprägnierung sollte das Sorptionsverhalten der Proben so wenig wie möglich beeinflussen. Dazu wurden die Proben 1 Minute in einer Lösung von 0.5% Tributylzinnoxid (TBT) in Hexan getränkt und anschliessend eine Woche unter einer Abluftkappe getrocknet. Für die in grösserer Stückzahl vorhandenen Holzproben wurden noch alternative Imprägnierungen vorgenommen: Eine Serie Proben wurde überhaupt nicht imprägniert, eine weitere Serie Proben wurde mit dem handelsüblichen Holzschutzmittel „Sikkens Cetol Aktiva“ tauchimprägniert.<sup>100</sup> Zur Lagerung bzw. Handhabung wurden die Proben jeweils in Alu-Schälchen gelegt. Das Gewicht der Lehmproben, bei welchen ein Abbröckeln während der Messung zu befürchten war, wurde zusammen mit den Alu-Schälchen gemessen.

Die Probengeometrie wurde mit einer Schiebelehre bestimmt, indem Länge, Breite und Höhe (bei den kreisförmigen Proben Durchmesser und Höhe) jeder einzelnen Probe jeweils dreimal gemessen wurden.

Anschliessend wurden die Proben im Trockenofen getrocknet gemäss EN ISO 12570 (2000). Nach der dort (Kap. 7-2) angegebenen Empfehlung erfolgte die Trocknung bei folgenden Temperaturen:

- Ziegel, Kalksandstein: 105°C
- Kalziumsilikat, Porenbeton, Klimaputz: 80°C
- Gipskarton, Lehmmörtel: 45°C
- Hölzer (Buche, Eiche, Fichte): 105°C

Für die meisten Materialien wurde anhand jeweils einer Probe der Trocknungsverlauf verfolgt (siehe Abbildung unten). Die Trocknungsdauer im Ofen betrug 3-4 Wochen.

<sup>100</sup> Dieses Mittel wird nach DIN 68800 Teil 3 für die Behandlung von Hölzern ohne Erdkontakt im Aussenbereich eingesetzt und wirkt gegen Fäulnis und Bläue.

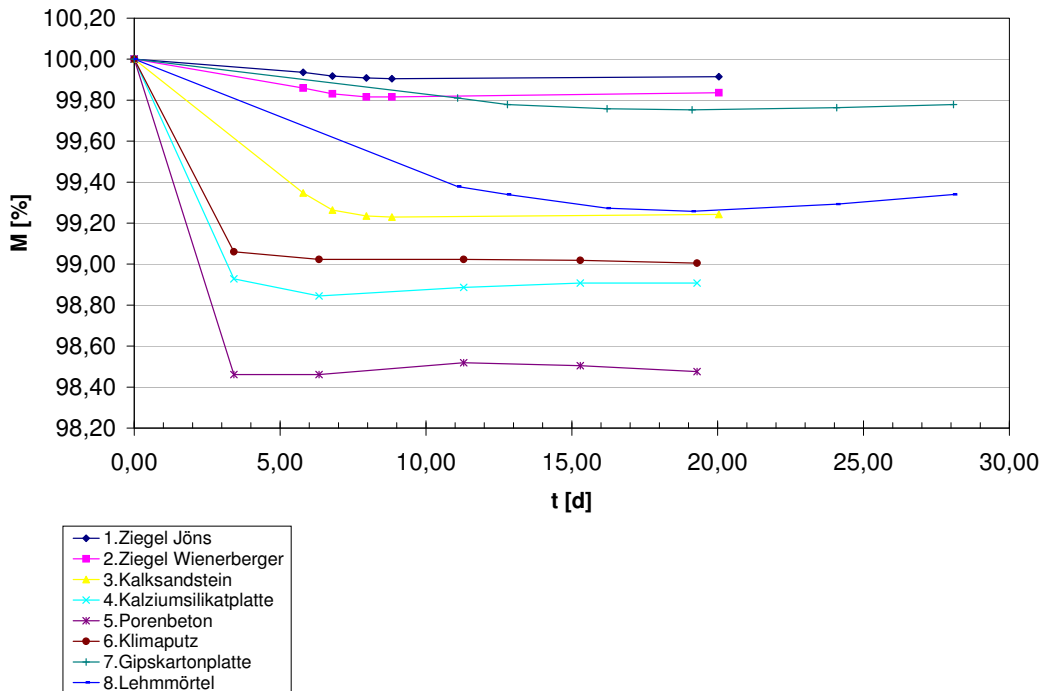


Abbildung 103. Trocknungsverlauf bei der Probenkonditionierung (Ofentrocknung.) X-Achse: Zeitdauer ab Trocknungsbeginn in Tagen. Y-Achse: Masse der Proben in Prozent. Die Masse unmittelbar vor der Trocknung entspricht 100%.

Nach der Norm ist Massenkonstanz erreicht, wenn der Feuchtegehalt bei drei aufeinanderfolgenden Messungen weniger als 0,1% der Gesamtmasse beträgt. Man sieht, dass alle Materialien nach 1-2 $\frac{1}{2}$  Wochen getrocknet sind. Danach kommt es zu Schwankungen der Messwerte, welche u.a. darauf zurückzuführen sind, dass die Materialien während der Gewichtsmessung aus dem Ofen genommen werden müssen, im Laborraum teilweise abkühlen und wieder etwas Feuchte aufnehmen. Wie man der Abbildung entnimmt, haben die Schwankungen gegen Ende des Trocknungsprozesses den von der Norm erlaubten Maximalwert von 0,1 Massen-%, in den günstigeren Fällen sind sie deutlich geringer.

Es ergab sich die Komplikation, dass die Imprägnierung der Proben gegen den Schimmel erst nach dem beschriebenen Trocknungsprozess erfolgte. Die Materialien mussten danach noch einmal getrocknet werden; diesmal wurden in einem vereinfachten Verfahren alle Materialien miteinander im Ofen bei 60°C über einen Zeitraum von ca. 3 Wochen gelagert. Wie sich bei der Auswertung leider herausstellte, erwies sich diese Vereinfachung als nicht günstig. Beim Gipskarton fand eine Dehydratation statt, welche unter gewöhnlichen Klimabedingungen nicht auftritt. Die Hysteresis-Messung war bei diesem Material daher für praktische Zwecke nicht mehr verwertbar, blieb jedoch für akademische Zwecke interessant (Dehydratationsprozess, sowie Abweichungen vom Domänenmodell, siehe Abschnitt 3.5.5.2). Auch der Lehmputz war nach der zweiten Trocknung stärker getrocknet.<sup>101</sup>

<sup>101</sup> Gips und Lehm waren nach der zweiten Trocknung leichter: Die Differenz der Probenmassen  $M_{m,1} - M_{m,2}$  nach der ersten und der zweiten Trocknung betrug bei Lehm 4,1%, bei Gips sogar 13,7%. Bei Kalziumsilikat betrug sie 1%, die Probe war also nach der zweiten Trocknung um 1% schwerer geworden. Bei Holz wurde die Differenz nicht gemessen. Bei den übrigen Materialien waren die Trockenmassen im Rahmen der Messgenauigkeit nach der ersten und der zweiten Trocknung identisch.

Für die Bestimmung des Feuchtegehaltes (Wassermasse / Trockenmasse) wurde als Trockenmasse das Probengewicht nach der zweiten Trocknung zugrundegelegt.

#### 4.1.2.2. Aufbau des Versuches

Für den Versuch standen an der Abt. Bautechnologien (EMPA Dübendorf, Schweiz) Klimaräume für die relativen Luftfeuchten von 35%, 50% sowie 80% RH zur Verfügung. Die Temperatur in den Räumen beträgt 23°C. Um zusätzlich noch Wägungen in einem trockenen und einem hochfeuchten Klima zu ermöglichen, wurden zwei „Glove-Boxen“ angefertigt: Dies sind luftdichte Boxen aus Acrylglas, in welche man von aussen mit Handschuhen (engl. „Gloves“) hineingreifen kann. Sie haben ein luftdicht verschliessbares Türchen zum Einführen der Proben und Regalfächer zur Probenaufbewahrung. In beiden Boxen wird die Luft durch ein bis zwei kleine Lüfter umgewälzt. Die trockene Kammer enthält zwei grosse Schalen mit Trockenmittel, welche von der Umluft durchströmt werden. In der feuchten Box befinden sich drei grosse Schalen mit gesättigter Ammoniumdihydrogenphosphatlösung ( $H_6NO_4PO_4$ ). Dadurch wird eine relative Feuchte von ca. 92% RH in dieser Kammer eingestellt.

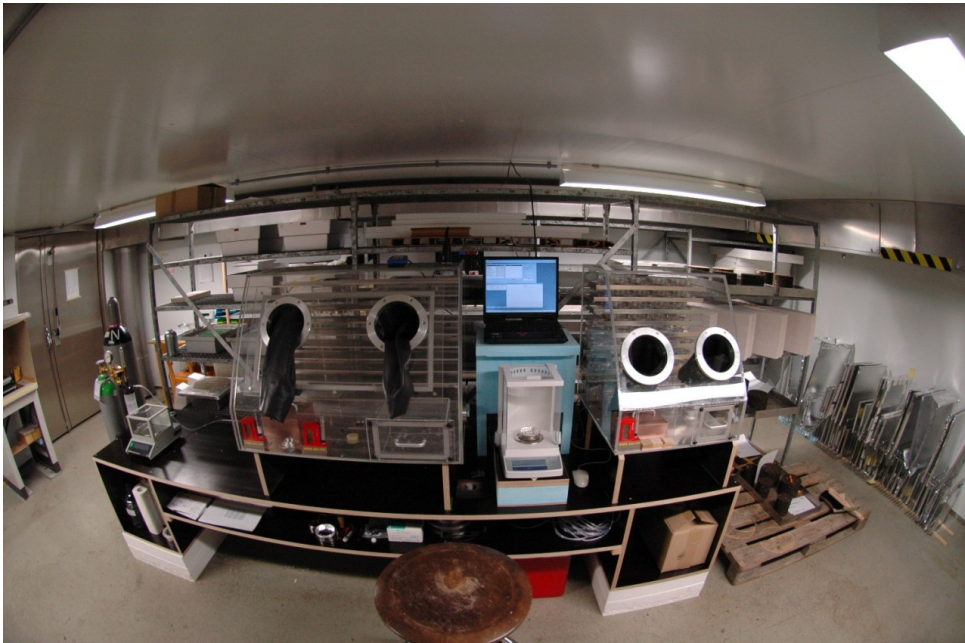


Abbildung 104. Gesamtansicht des Versuchsaufbaus mit den Glove-Boxen. In der Mitte die Waage, darüber der PC zur Datenerfassung. Links die Box mit dem feuchten Klima (92% RH), rechts die Box mit dem Trockenklima (0% RH). Links neben dem gesamten Aufbau die Stickstoffflaschen, die das sauerstofffreie Klima in der feuchten Kammer erzeugen. Die Anlage steht in der Klimakammer mit 50% RH und 23°C.

Mit den Handschuhen lassen sich die Proben bewegen, ohne dass die Boxen geöffnet werden müssen. Man kann die Proben innerhalb der Boxen auch wiegen. Dazu haben sie am Boden eine Öffnung, über welche ein Waagenteller in die Kammer eingeführt wird. Die Waage steht dabei unter den Boxen.

Die relativ kleinen Proben hatten Gewichte zwischen 5 und 40 Gramm. Nach EN ISO 12571 (2000, Kap. 5-1) muss für eine Feuchtesorptionsmessung das Gewicht des Probenkörpers auf  $\pm 0.01\%$



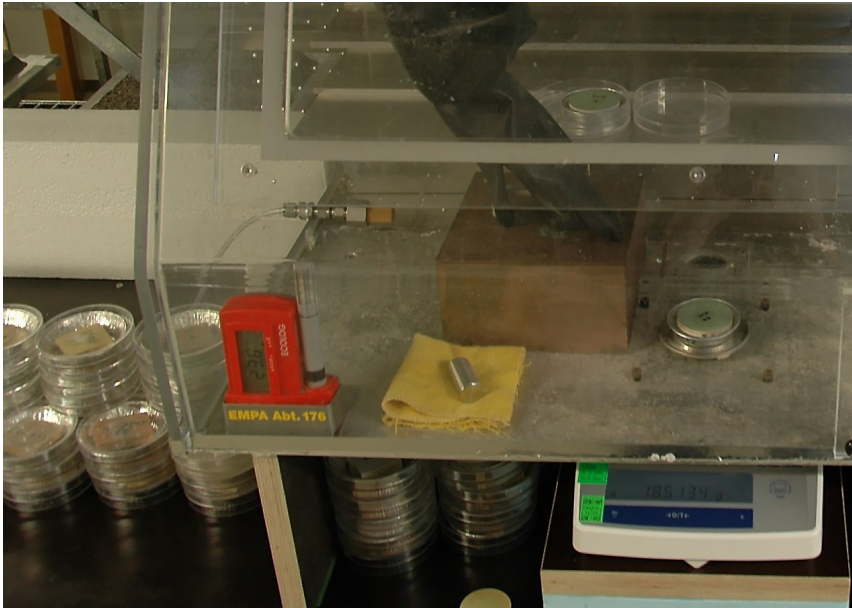


Abbildung 105. Hochfeuchte Glove-Box bei der Wägung. Unter der Kammer die Waage. Vorne links in der Ecke der Temperatur-Feuchtesensor. Rechts daneben das 100g - Referenzgewicht. Die Probe wird auf den in der Kammer befindlichen Waagenteller gelegt (rechts) und während der Messung mit dem kupferfarbenen Deckel gegen Druckschwankungen und Luftzug abgeschirmt.

der Probenkörpermasse bestimmt werden. Für eine Probe mit dem Gewicht von 5 Gramm sind dies

$$5 \text{ g} \cdot 0.01\% = 5 \cdot 0.0001 \text{ g} = 0.5 \text{ mg}$$

Es wurde eine Waage vom Typ Mettler „AB104-S-Fact“ angeschafft mit der Messgenauigkeit von  $100 \mu\text{g} = 0.1 \text{ mg}$  bei einem maximal messbaren Gewicht von 110 Gramm. Die Waage kann sich für die Messung intern selbst kalibrieren. Dies war für das Experiment wichtig, da die Waage bei den Messungen in den unterschiedlichen Klimakammern und in den Glove-Boxen unterschiedlichen Umgebungsbedingungen ausgesetzt war. Die Messwerte der Waage konnten direkt in den Computer (Microsoft Access) eingelesen werden, wodurch auch eine Vorabkontrolle der Messung möglich war.

In den Trockenräumen und in den Glove-Boxen war für die Aufrechterhaltung stabiler Klimabedingungen zu sorgen. Dies ist in Anhang A.2.2 dokumentiert. Insgesamt wurden die Kriterien der EN ISO 12571 (2000, Kap. 5-2) für das Klimakammervorgehen eingehalten: Die Schwankungen der Temperatur lagen deutlich unter  $\pm 2^\circ\text{C}$ , die Schwankungen der relativen Feuchte betrugen nicht mehr als  $\pm 5\% \text{ RH}$ .

Das Klimakammervorgehen ist zwar ein Standardexperiment, jedoch ergaben sich im hier vorliegenden Fall die folgenden Besonderheiten.

1. Für die Feuchten 0% RH und 92% RH wurden Glove-Boxen gefertigt, wie oben beschrieben. Nun sollten die Proben innerhalb der Glove-Boxen gewogen werden können, damit sie nicht während der Messung einem anderen Umgebungsklima ausgesetzt waren.
2. Bei der Lagerung in einem Klima mit 92% RH,  $20^\circ\text{C}$  sollte es auch über einen längeren Zeitraum nicht zur Schimmelbildung kommen, weder in der Glove-Box noch bei den Proben.

Diese beiden Detailprobleme sollen nachfolgend beschrieben werden.

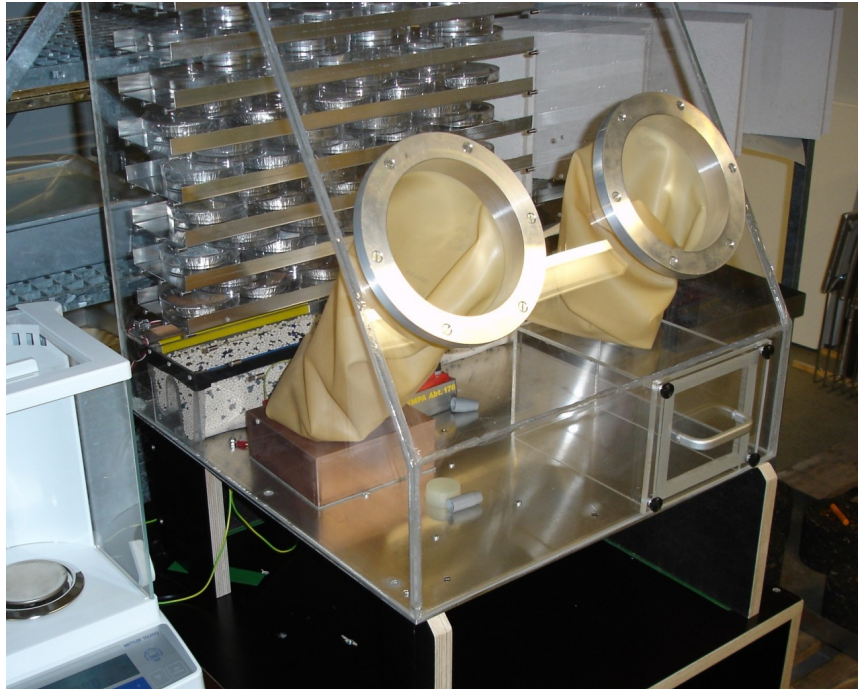


Abbildung 106. Trockene Glove-Box (0% RH). Im Vordergrund die Öffnungen mit den Handschuhen. Im Hintergrund die Regale mit den darin liegenden Proben. Unterhalb von den Regalen die Schalen mit dem Trockenmittel. Rechts unten die Tür, über welche die Proben und sonstige Gegenstände in die Kammer gebracht werden können.

#### 4.1.2.3. Detailprobleme bei der Wägegenauigkeit

Bei der Standardmessung in den Klimakammern ausserhalb von den Glove-Boxen war die Wägegenauigkeit stets zufriedenstellend, sie betrug nicht mehr als  $\pm 0.0003$  Gramm. Dies war nicht verwunderlich, es wurde ja der vom Hersteller vorgesehene Windschutz verwendet und die Waage befand sich im Klimaraum in stabilen Betriebsbedingungen. Die Richtigkeit des abgelesenen Gewichtes an der Waage wurde regelmässig mit einem 100-Gramm-Kalibriergewicht überprüft.

In den Glove-Boxen stellten sich die folgenden grundlegenden Probleme ein. Die Drift bei den Messwerten lag insbesondere in der trockenen Box bei mehr als 0.01 Gramm. Für diese inakzeptable Abweichung gab es die folgenden möglichen Ursachen:

- Elektrostatische Aufladung der trockenen Box (trockene Luft, nichtleitende Kunststoffoberflächen.) Die elektrostatischen Felder reichen bis an die Waagenelektronik heran.
- In den luftdichten Boxen entstehen erhebliche Druckschwankungen.
- Nach den technischen Daten der Waage darf die relative Feuchte im Waagengehäuse nicht weniger als 15% RH betragen. Das ist bei der trockenen Box kritisch. Andererseits darf keine Betauung in der Waage stattfinden. Das ist bei der feuchten Box kritisch.
- Luftdruck und relative Feuchte in der Box und in der Umgebung (Klimakammer) unterscheiden sich natürlich. Der Druckgradient und der Feuchtegradient bauen sich *durch das Waagengehäuse hindurch* ab.

Zur Lösung der genannten Probleme wurden die folgenden Massnahmen ergriffen:

Um elektrostatische Felder in der Gegend des Waagentellers zu vermeiden, wurde der ursprüngliche Kunststoffboden der Boxen durch einen geerdeten Metallboden ersetzt. Die Abdeckkappe,

welche bei der Wägung zur Vermeidung von Zugluft über den Waagenteller gestülpt wurde, wurde mit einem Kupferspray elektrisch leitend gemacht.

In der hochfeuchten Box wurde anfangs ein hochfeuchtes Klima von 97% RH mittels einer gesättigten Kaliumsulfatlösung eingestellt. Dabei kam es jedoch zu Tautropfenbildung, auf den Handschuhen. Dies hätte die Messung inakzeptabel verfälscht: Die Tropfen könnten auf die Probe tropfen womit sich falsche Messwerte ergeben. Oder es könnte zu einer Betauung in der Waage kommen. Daher wurde auf die beschriebene Ammoniumphosphatlösung mit einer Gleichgewichtsfeuchte von 92% RH gewechselt. Dies funktionierte einwandfrei, die Tauwasserbildung blieb aus.

Um im Waagengehäuse ausgeglichene Klimabedingungen zu schaffen, wurde anfänglich ein Schraubring konstruiert, welcher zwischen Waagengehäuse und Umgebung (Klimakammer) einen Luftspalt von einstellbarer Grösse herstellte. Dies bewährte sich jedoch nicht. Stattdessen erwies es sich als besser, das Waagengehäuse gegen die Umgebung mit einem Stück Schaumstoff komplett abzudichten - wodurch sich im Waagengehäuse vermutlich teilweise das in der Box herrschende Klima einstellte.

Zur Kompensation der Druckschwankungen wurden in die Boxen je zwei runde Öffnungen mit einem Durchmesser von ca. 3 Zentimetern gebohrt, welche mit Korken verschlossen werden konnten. Während der Messung wurden die Korken herausgenommen, sodass der Druck sich mit der Umgebung durch diese Löcher ausgleichen konnte. Damit liess sich das Problem der Druckschwankung erfolgreich beheben.

Leider kommt es durch diese Öffnungen zu einer Undichtigkeit und damit zu einem Feuchte-austausch mit der Umgebung. Dieser erwies sich meist als unproblematisch. Eine Ausnahme hierbei waren jedoch länger andauernde Messungen in der hochfeuchten Box. Es kam während der Messungen zu einem Absinken der relativen Feuchte von anfänglich 92% RH hinunter auf 90% RH. Insbesondere musste man vermeiden, dass man durch die Bewegung der Handschuhe zu viel feuchte Luft durch die Öffnung aus der Box hinauspumpte.<sup>102</sup>

Nach Durchführung aller genannten Massnahmen war die Messgenauigkeit in der hochfeuchten Box zufriedenstellend, sie betrug nach den Beobachtungen (Drift des angezeigten Messwertes, sowie Prüfung mit dem 100 Gramm-Referenzgewicht) in günstigen Fällen +/- 0.0003 Gramm, in ungünstigen Fällen auch +/- 0.0010 Gramm.

In der hochfeuchten Klimakammer (80% RH) musste ebenfalls länger gewartet werden, bis sich ein Gleichgewicht zwischen Waagengehäuse und Umgebung eingestellt hatte.

In der trockenen Box wurden keine stabilen Messbedingungen erreicht. Vermutlich durfte es im Waagengehäuse einfach nicht zu einer Trockenheit von 0% RH kommen. Das Problem wurde dahingehend gelöst, dass in diesem Fall auf eine Wägung innerhalb der Box verzichtet wurde und die Proben unmittelbar nach dem Herausnehmen aus der Box gemessen wurden. In der trockenen Kammer waren glücklicherweise keine mehrfachen Messungen für die Untersuchung von zeitabhängigem Verhalten bei konstantem Klima erforderlich. Diese erfolgten alle in der hochfeuchten Box.

##### 4.1.2.4. Detailproblem in der hochfeuchten Box: Schimmelbildung

Insbesondere für die Langzeitmessung bei hoher relativer Feuchte war es erforderlich, in der hochfeuchten Box unter nicht sterilen Bedingungen die Bildung von Schimmel über einen Zeitraum von 8 Monaten zu verhindern. Neben den hygienischen Problemen hätten Schimmelbildung und Fäulnis auch das Gewicht der Proben verändert. Umgekehrt sollte das Gewicht der Proben bzw. deren Sorptionsverhalten auch nicht durch eine Imprägnierung beeinflusst werden.

Nach Isoplethendiagrammen<sup>103</sup> in Sedlbauer (2002, Fig. 4), kommt es für Temperaturen von 20°C bereits oberhalb von 70% RH zu Schimmelwachstum. Nielsen et al. (2004) beschreiben ein

---

<sup>102</sup> Es liess sich in mindestens einem Fall (bei Lehm) beobachten, dass der Feuchtegehalt der Proben während der Messung abnahm.

<sup>103</sup> Diese Diagramme sind Höhenliniendarstellungen der Wachstumsgeschwindigkeit von unterschiedlichen Schimmelarten (in mm/Tag) in Abhängigkeit von Temperatur und relativer Luftfeuchte.



ausführliches Laborexperiment zum Schimmelbefall von Baumaterialien: Es wurden unterschiedliche Materialien mit Schimmelsporen infiziert und bei Temperaturen von 20-25°C über einen Zeitraum von 4-7 Monaten bei unterschiedlichen relativen Feuchten gelagert. Dabei zeigten sich die folgenden Ergebnisse: Bei 70% RH wird kein Material von Schimmel befallen. Bei 78% kommt es zu Schimmelwachstum auf Fichtenholz. Bei 86% RH werden alle Hölzer, Gipskarton sowie tapezierter Beton befallen. Bei 95% RH werden sämtliche Materialien befallen, einschliesslich Beton- und Keramikoberflächen. Ausgenommen war die stark mit Borsalz behandelte Zellulose. Bei der hier vorliegenden konstanten Feuchte von 92% RH und Temperatur von 23°C war also ein ähnliches Ergebnis zu erwarten. Es wurden daher Möglichkeiten der Schimmelprävention recherchiert. Sowohl die Schimmelfreiheit der Proben wie auch der Glove-Box waren sicherzustellen. Es kamen sowohl chemische wie auch andere Methoden in Betracht. Bezüglich der chemischen Methoden findet sich die umfassendste Darstellung in dem Werk von Paulus (2005). Die betrachteten Varianten waren alles in allem:

- Antischimmel / Antifäulnismitteln auf Metallionenbasis (TBT, Zinkpyrithion, blaues Kupfersulfat.)
- Antischimmel / Antifäulnismittel auf der Basis von komplexen Molekülen (z.B. Azole)
- Borsalz (gängig bei Zellulose und Holzimprägnierung)
- Methanol, Ethanol = Alkohol (wirkt zellmembranschädigend)
- Kontinuierliche UV-Bestrahlung durch eine ausserhalb der Kammer angebrachte UV-Lampe
- Inertisierung der Kammer (Schaffung einer sauerstofffreien Atmosphäre) mit einem Stickstoff-Kohlendioxid-Gemisch oder mit reinem Stickstoff

Von den genannten Möglichkeiten wurde als Imprägnierungsmittel für die Proben wie bereits oben in Abschnitt 4.1.2.1 dargestellt das toxische TBT (Tributylzinnoxid) gewählt, weil davon nur geringe Mengen erforderlich sind, die das Sorptionsverhalten nicht beeinflussen. Die Box wurde mit einer Lösung von 75%igem reinem Alkohol in 25% bidestilliertem Wasser gereinigt und desinfiziert. Danach wurde sie mit verdünnter blauer Kupfersulfatlösung eingesprüht.<sup>104</sup>

Ein Testlauf der leeren Glove-Box zeigte, dass sich trotz der chemischen Massnahmen nach 1-2 Wochen an den Handschuhen schwarze Schimmelflecken bildeten. Auf der Ammoniumdihydrogenphosphatlösung, welche die relative Luftfeuchte einstellte, begannen weisse Schimmelpölsterchen zu schwimmen.

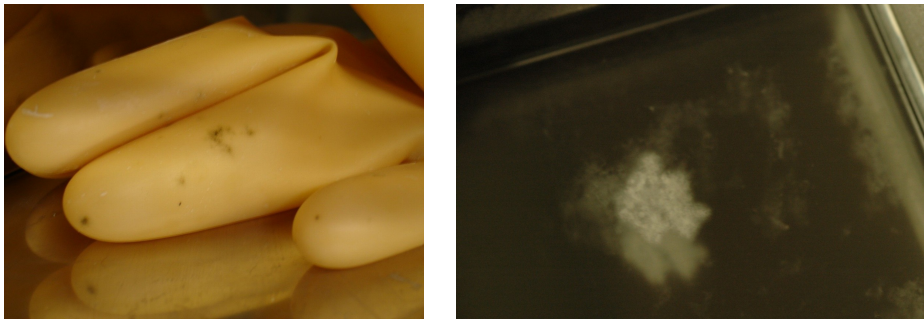


Abbildung 107. Schimmelbildung in der hochfeuchten Glove-Box. Links: Schwarze Schimmelflecken auf den Handschuhen. Rechts: Weisses Schimmelpölsterchen auf der Salzlösung

Das Problem mit dem Schimmel in der Salzlösung liess sich durch die Zugabe geringer Mengen von Kupfersulfat beheben. Damit es jedoch in der Kammer und möglicherweise auch auf den Proben nicht zu einer Schimmelbildung kam, sollte noch ein zusätzliches nicht-chemisches Verfahren

<sup>104</sup> Kupfersulfat (=„Kupfervitriol“) wird in Form der sogenannten „Bordeauxbrühe“, gemischt mit Calciumhydroxid  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , auch zur Pilzbekämpfung im Weinbau eingesetzt.

gesucht werden. Der erste Gedanke, die Box von aussen mit einer UV-Lampe zu bestrahlen, schied aus (Schädigung des Acrylglas, möglicherweise ist das Acrylglas auch nicht UV-transparent, Schimmelbildung in nicht bestrahlten Bereichen.) Schliesslich wurde die Box mit einer Inertgaszufuhr versehen. An eine 200 Bar Druckgasflasche wurde ein Druckreduzierer („Constant 2000“, zweistufige Ausführung mit Dosierventil) angeschlossen. Zur Vorbefeuchtung des in die Kammer eintretenden Inertgases wurde eine Befeuchterflasche mit zweifach destilliertem Wasser angebracht. Das Inertgas war reiner Stickstoff. Die verbleibende Sauerstoffkonzentration wurde gemessen mit einem Gerät vom Typ „Greisinger GMH3691“ mit Sauerstoffelektrode „GGO369S“. Bei einer ausreichend hohen Zufuhr des Stickstoff-Inertgases konnte die Sauerstoffkonzentration bis auf den angezeigten Wert von 0.0% gedrückt werden. Während der Messung musste allerdings zum Druckausgleich die Kammer ein wenig geöffnet werden (siehe oben.) Dann kam es zu einem sehr schnellen Anstieg des Sauerstoffgehaltes bis auf den Raumluft-Umgebungswert von 21%.

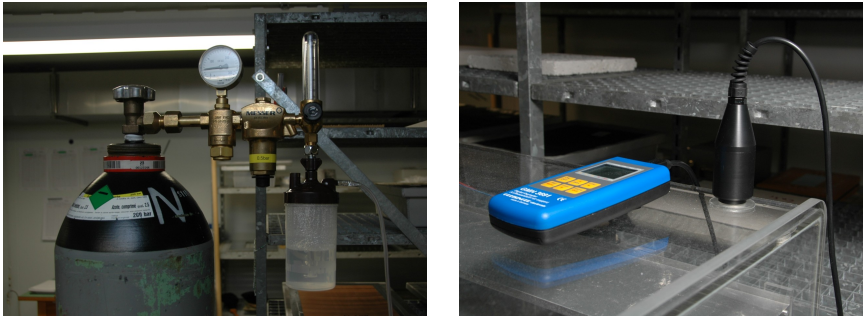


Abbildung 108. Links: Stickstoff-Inertgaszufuhr für die hochfeuchte Box mit Druckreduzierer und Luftbefeuchtungsflasche. Rechts: Kontrollmessung des Sauerstoffgehaltes in der Kammer.

Infolge der Inertgaszufuhr musste vermieden werden, dass sich in der Box ein Überdruck aufbaute. Eine entsprechende Überdruckklappe für einen minimalen Überdruck von ca. 50 Pa wurde entworfen und angefertigt (siehe Abbildung 109).

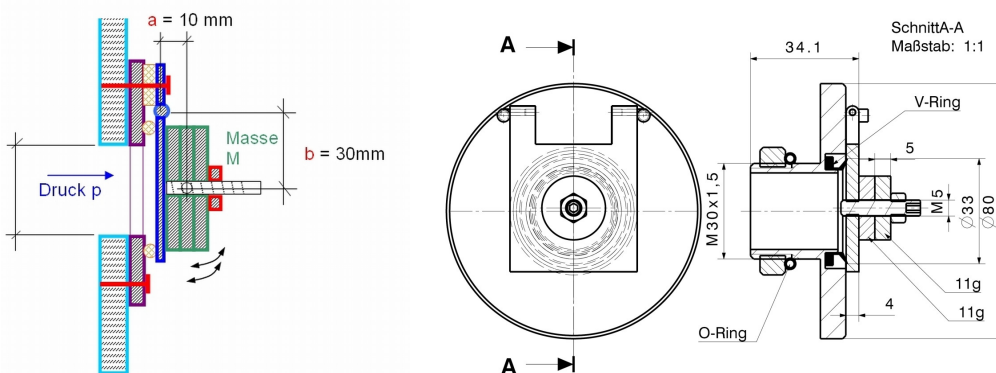


Abbildung 109. Überdruckklappe für einen bautypischen Überdruck von 50 Pa. Entwurfsidee (links) und Konstruktionszeichnung (rechts).

Durch die Inertisierung konnte die Schimmelbildung schliesslich erfolgreich vermieden werden. Einmal kam es nach einer mehrtägigen Abwesenheit zu einem Anstieg des Sauerstoffgehaltes

auf 5%. Es bildete sich auf einigen Proben und auf dem Boden der Glove-Box ein weisser Schimmelflaum. Die Box musste von aussen durch die Türöffnung durch Abwischen mit einem leicht alkoholgetränkten Papiertuch gereinigt werden. Dabei kam es glücklicherweise nur zu einem geringen Absinken der relativen Luftfeuchte.

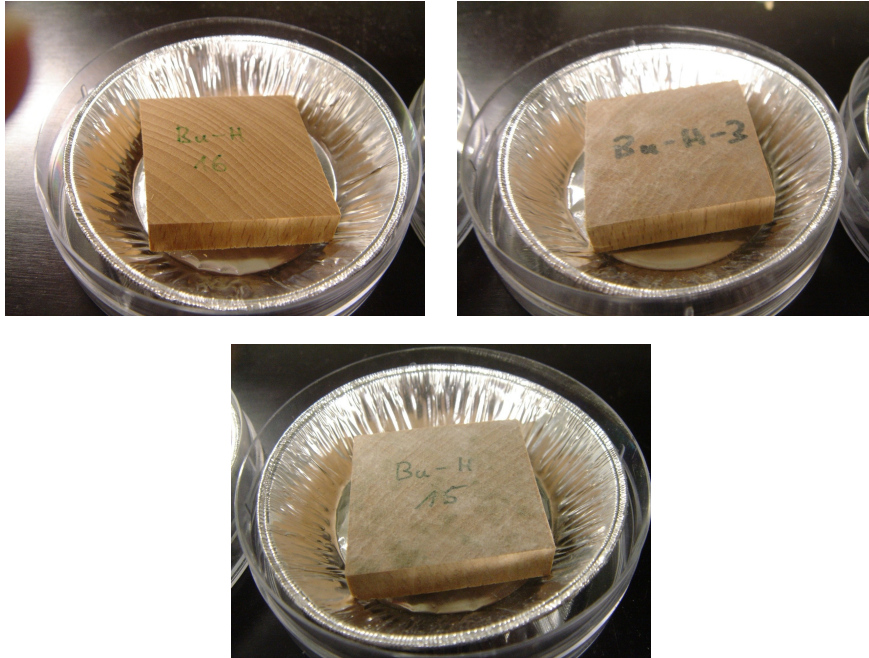


Abbildung 110. Schimmelbildung auf Buchenproben nach 4 Wochen unter 92% RH, 23°C und niedrigen Sauerstoffbedingungen (Sauerstoffeinbruch von 0% auf 21% alle 3 Tage.) Links oben: Schimmelfreie Probe, tauchimprägniert mit Holzschutzmittel „Sikkens Cetol Activa“. Rechts oben: Leichter Schimmelflaum auf einer TBT-imprägnierten Probe. Unten: Deutlicher weisser Schimmelflaum und dunkle Flecken auf einer nicht imprägnierten Probe.

Auf einigen Buchenholzproben (Charge 1, zweite Messung, siehe unten Abschnitt 4.1.2.5) bildete sich gegen Ende des Messzeitraums Schimmel. Dabei zeigte sich: Die nicht imprägnierten Proben waren am stärksten betroffen. Ein deutlicher weisser Schimmelflaum und dunkle Flecke sind zu sehen. Die mit TBT imprägnierten Proben waren nur von einem zarten weissen Flaum bedeckt. Die in dem Holzschutzmittel „Sikkens Cetol Aktiva“ tauchimprägnierten Proben zeigten keinerlei Schimmel.

Summa summarum war nach den getroffenen Massnahmen die Schimmelbildung während der Experimente nur gering.

#### 4.1.2.5. Durchführung der Messung

Für die Ermittlung eines Messpunktes, d.h. die Bestimmung eines Probenwassergehaltes in Abhängigkeit von der relativen Feuchte, muss die Einstellung von Gleichgewichtsbedingungen abgewartet werden. Pro Monat wurde an jeder Probe nur ein Messpunkt aufgenommen. Die lange Zeit, welche für die Messungen erforderlich ist, machte es notwendig, diese genau zu planen.

Da von jedem der 11 Materialien mindestens 9 Proben existierten, wurden diese in drei Chargen zu je drei Proben aufgeteilt. Drei identische Proben welche unabhängig voneinander gemessen werden, sind mindestens für die korrekte Bestimmung eines Messpunktes erforderlich.

Mit der ersten Charge wurde die Hauptschleife von Adsorption und Desorption gefahren, d.h. die vorgetrockneten Proben wurden den folgenden relativen Feuchten ausgesetzt:

Charge 1:

Konditionierung : 0%  
Adsorption : 0% – 35% – 50% – 80% – 92%  
Desorption : 92% – 80% – 50% – 35% – 0%

Mit der zweiten Charge wurden zwei primäre Desorptionskurven bestimmt. Die Proben durchliefen die folgenden Feuchtestufen:

Charge 2:

Konditionierung : 0% – 80%  
Prim. Desorption 1 : 80% – 50% – 30% – 0%  
Preparation 2 : 0% – 50%  
Prim. Desorption 2 : 50% – 30% – 0%

Die trockenen Proben wurden demnach zunächst auf 80% bzw. 50% vorkonditioniert. Nach dieser nur teilweisen Aufsättigung wurde dann eine Desorptionskennlinie bestimmt.

Die dritte Charge war dem Langzeitversuch vorbehalten. Nach anfänglicher Trocknung wurden die Proben in die hochfeuchte Kammer gebracht. Dort wurde der Feuchtegehalt zeitabhängig alle zwei Wochen gemessen:

Charge 3:

Konditionierung : 0%  
Langzeitmessung : 92% (2 Wochen) – 92% (4 Wochen)  
– ... – 92% (8 Monate)

Die erste Charge wurde nach Abschluss der Adsorptions-Desorptionsmessung nochmals verwendet, um den Anfang des Langzeitexperimentes in besserer zeitlicher Auflösung zu erhalten:

Charge 1, zweites Experiment:

Konditionierung : 0%  
Langzeit : 92% (3 Tage) – 92% (6 Tage) – 92% (9 Tage)  
– ... – 92% (4 Wochen)

Der Zeitraum, in welchem nach dem Aufbau der Apparatur die Messungen durchgeführt wurden, betrug genau ein Jahr (zwischen Oktober 2006 und Oktober 2007).

## 4.2. Experiment und Auswertung

### 4.2.1. Materialvolumen, Quellen und Schwinden

Das Probenvolumen  $V_{REV}$  wurde unter Raumklimabedingungen, sowie in den Glove-Boxen bei 0% RH und bei 92% RH gemessen. Für jede Volumenbestimmung wurden an drei Proben eines Materials je drei unabhängige Messungen durchgeführt. Zusammen mit der bei 0% RH ermittelten Trockenmasse  $M_m$  ergibt sich daraus die Trockenrohddichte gemäß

$$\rho_{REV,m} = \frac{M_{m+\ell}(\varphi = 0\%) }{V_{REV}} = \frac{M_m}{V_{REV}} \quad (4.1)$$

Das Quell- und Schwindverhalten wurde aus den Messungen ebenfalls ermittelt. Infolge des Quellens nimmt das Volumen zu und die Trockenrohdichte nimmt ab. Das Dichteverhältnis ist gerade invers zum Volumenverhältnis:

$$\frac{\rho_{REV,m}(\varphi = 93\%)}{\rho_{REV,m}(\varphi = 0\%)} = \frac{M_m/V_{REV}(93\%)}{M_m/V_{REV}(0\%)} = \frac{V_{REV}(0\%)}{V_{REV}(93\%)} \quad (4.2)$$

Die Tabelle 6 zeigt die Messergebnisse.

		Trockenroh- dichte (Mittelwert)	Standard- abweichung (Messfehler)	Volumen- änderung (feucht/tr.)	Dichte- änderung (feucht/tr.)
		$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$\sigma_\rho$ [%]	V(93)/V(0) [%]	$\rho(93)/\rho(0)$ [%]
1	Ziegel Jöns	1798	0.42	100.11	99.89
2	Ziegel Wienerbg.	1764	0.40	100.67	99.33
3	Kalksandstein	1868	0.87	100.14	99.87
4	Kalziumsilikat	285	0.73	101.24	98.78
5	Porenbeton Xella	390	2.25	102.70	97.37
6	Klimaputz Tubag	1327	1.20	103.69	96.44
7	Gipskartonplatte	684	2.97	106.20	94.16
8	Lehmmörtel	1504	2.10	103.73	96.40
9	Fichte	433	1.80	111.96	89.32
10	Buche	684	1.38	118.18	84.62
11	Eiche	480	1.10	110.21	90.74

Tabelle 6. Gemessene Trockenrohdichten (Mittelwert aus 0% RH, Raumklima und 92% RH, 23°C), sowie Quell- und Schwindverhalten der untersuchten Materialien

Neben der Trockenrohdichte  $\rho_{REV,m}$  ergibt sich die Volumendehnung im hygroskopischen Bereich. Ziegel, Kalksandstein und Kalziumsilikat haben nur eine geringe Volumendehnung von weniger als 1%. Die Holzarten haben die grösste Volumendehnung: Fichte und Eiche quellen um 10%, die Buche sogar um 18%.

#### 4.2.2. Langzeitexperiment

Wie in Abschnitt 4.1 bereits dargestellt wurde, erfolgte ein Sorptions - Langzeitexperiment, bei welchem je drei Proben aller Materialien über einen Zeitraum von 8 Monaten einer relativen Luftfeuchte von 92% RH ausgesetzt waren. Der zeitliche Verlauf des Feuchtegehaltes wurde beobachtet. In Abschnitt 2.5.4 wurde für die zeitabhängige Hysteresis bei unabhängigen identischen Domänen eine exponentielle Annäherung an den Gleichgewichtszustand hergeleitet. Es ergab sich Gl.(2.289):

$$N_{wl}(t) = N_{wl,eq} + (N_{wl}(t_0) - N_{wl,eq}) \cdot e^{-k_{diff+react} \cdot (t-t_0)} \quad (4.3)$$

Die Differenz zwischen der Anfangswassermenge  $N_{wl}(t_0)$  und der Gleichgewichtswassermenge  $N_{wl,eq}(t \rightarrow \infty)$  zerfällt zeitabhängig.

Im hier vorliegenden Fall ist der Anfangszeitpunkt  $t_0 = 0$  und der Anfangszustand ist der trockene Zustand  $N_{wl}(t_0) = 0$ . Der Feuchtegehalt  $m_{wl}$  und die Wassermenge  $N_{wl}$  unterscheiden sich nur um einen konstanten Faktor. Die Reaktionsratenkonstante  $k_{diff+react}$  ist jetzt ein Fitparameter und kann durch eine Halbwertszeit  $t_h$  ersetzt werden, in welcher sich die Feuchtedifferenz gegenüber dem Gleichgewicht halbiert. Es ergibt sich:

$$m_{wl}(t) = m_{wl,eq} \cdot \left(1 - e^{-\ln 2 \cdot \frac{t}{t_h}}\right) \quad (4.4)$$



Bei den erhaltenen Messergebnissen stellt sich jedoch heraus, dass man eine zweimodale Exponentialfunktion zur Anpassung an die Messwerte benötigt, in der Form

$$m_{w\ell} = m_{w\ell,eq} \cdot \left( 1 - b_1 \cdot e^{-\ln(2) \cdot \frac{t}{t_{h,1}}} - b_2 \cdot e^{-\ln(2) \cdot \frac{t}{t_{h,2}}} \right) \quad (4.5)$$

Man kann sich also vorstellen, dass die Feuchte (bzw. die zugehörigen Domänengruppen) einen relativen Anteil  $b_1$  hat, welcher mit einer Halbwertszeit  $t_{h,1}$  dem Gleichgewicht zustrebt, sowie einen relativen Anteil  $b_2$  mit einer Halbwertszeit  $t_{h,2}$ . Die relativen Anteile addieren sich gemäss

$$b_1 + b_2 = 1 \quad (4.6)$$

Die Abbildungen 111 und 112 zeigen die langsame zeitabhängige Sättigung für zwei ausgewählte Materialien: Ziegel Jöns und Buchenholz, gefittet mit einer bimodalen Exponentialfunktion.

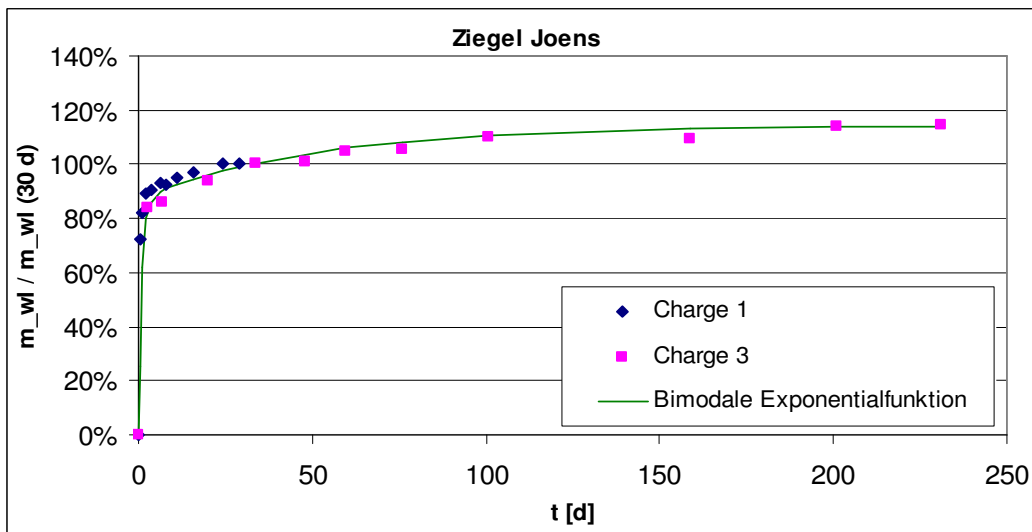


Abbildung 111. Langzeitverlauf der Feuchtesättigung auf 93% RH für den Ziegel Joens. Y-Achse: Feuchtegehalt relativ zum Feuchtegehalt nach 30 Tagen. X-Achse: Zeit in Tagen. Die Fitparameter sind:  $t_{h,1} = 0.69$  Tage,  $t_{h,2} = 34.66$  Tage,  $b_1 = 0.76$ ,  $b_2 = 0.24$ .

Der Feuchtegehalt  $m_{w\ell}(t)$  ist bezogen auf den Wert nach 30 Tagen  $m_{w\ell}(30d)$ . Dies ist der übliche Zeitraum, nach welchem ein Sorptionsmesspunkt aufgenommen wird. Werte von über 100% geben also direkt an, um wie viel sich das Material nach der Zeit von 30 Tagen noch weiter aufsättigt.

Für alle gemessenen Materialien wurden die Parameter der bimodalen Exponentialfunktion bestimmt. Sie sind in der Tabelle 7 dargestellt.

Man sieht, dass in allen Fällen eine schnelle Aufsättigung der 1 cm dicken Materialproben mit einer Halbwertszeit  $t_{h,1}$  von einem Tag erfolgt. Ein Teil der Aufsättigung erfolgt jedoch mit einer langsameren Halbwertszeit  $t_{h,2}$  von etwa 30 Tagen. Dies ist besonders ausgeprägt bei Ziegel Jöns; der sich langsam aufsättigende Anteil beträgt  $b_2 = 0,24 = 24\%$ . Bei den meisten Materialien beträgt dieser Anteil nur ca. 10%. Für alle drei Holzarten, sowie für den Lehm Mörtel wurde interessanterweise keine langsame zeitabhängige Aufsättigung gemessen, d.h.  $b_2 = 0$ . Die Abbildung oben zeigt als Beispiel den Verlauf des Feuchtegehaltes bei Buchenholz.

Es wurde also experimentell gezeigt, dass alle betrachteten Materialien sich, wenn sie ausgehend vom trockenen Zustand in eine Umgebung mit 92% relativer Luftfeuchte gebracht werden,

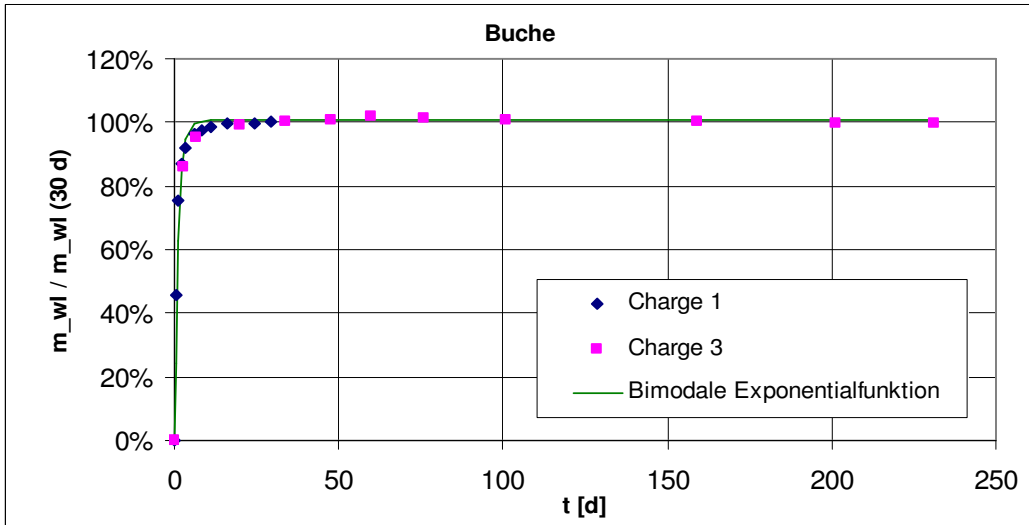


Abbildung 112. Langzeitverlauf der Feuchtesättigung auf 93% RH für das Buchenholz. Y-Achse: Feuchtegehalt relativ zum Feuchtegehalt nach 30 Tagen. X-Achse: Zeit in Tagen. Die Fitparameter sind:  $t_{h,1} = 0.87$  Tage,  $b_1 = 1$ ,  $b_2 = 0$ .

sich in exponentieller Form aufsättigen. Der Hauptteil der Feuchte (mindestens 76%) gelangt „schnell“, also mit einer Halbwertszeit von einem Tag ins Material. Daneben gibt es nicht bei allen, aber bei vielen Materialien noch einen Feuchteanteil (maximal 24%) welcher langsam, mit einer Halbwertszeit von ca. einem Monat ins Material gelangt. Für die gegebenen Abmessungen des Probenkörpers (Dicke 1 cm) und für ein Zeitintervall der Randbedingung von einem Monat kann der langsame Feuchteanteil als zeitabhängig hysteretisch angesehen werden.

#### 4.2.3. Adsorption und Desorption (Überblick)

Wie in Abschnitt 4.1.2.5 beschrieben, wurde für jedes Material eine Adsorption (ausgehend vom ofengetrockneten Zustand, dann 0% RH) und daran anschliessend eine Desorption (ausgehend von 92% RH) gemessen. Die gemessenen Sorptionskurven werden nachfolgend zusammenfassend dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass für die spezifische aufgenommene Feuchtemenge folgende unterschiedliche Konventionen existieren. Diese wurden bereits bei der Einführung der extensiven Zustandsgrößen diskutiert (siehe Abschnitt 2.2.2.2):

- Massenbezogener Feuchtegehalt  $m_{wl}[kg_{wl}/kg_m]$
- Gravimetrischer Wassergehalt  $\rho_{REV,wl}[kg_{wl}/m_{REV}^3]$
- Volumetrischer Wassergehalt  $\theta_\ell[m_{wl}^3/m_{REV}^3]$

Mit der Waage gemessen wird die gesamte Probenmasse, bestehend aus der kondensierten Phase ( $\ell$ ) und festen Phase ( $s$ ) bzw. die Komponenten: kondensiertes Wasser ( $w\ell$ ) und feste Materialsubstanz ( $m$ ):<sup>105</sup>

$$M_{\ell+s} = M_\ell + M_s = M_{w\ell} + M_m \quad (4.7)$$

<sup>105</sup> Es sei an die Komponentenrechnung erinnert: Für die Komponente Wasser gilt:  $w = w\ell + wg$ ; die gesamte Wassermenge besteht aus gasförmigem und kondensiertem Anteil. Für die Komponente der Materialsubstanz gilt:  $m = ms$ .



		$t_{h,1}[d]$	$t_{h,2}[d]$	$b_1$	$b_2$
1	Ziegel Jöns	0.69	34.66	0.76	0.24
2	Ziegel Wienerbg.	0.69	17.33	0.93	0.07
3	Kalksandstein	1.16	34.66	0.93	0.07
4	Kalziumsilikat	0.35	27.73	0.88	0.12
5	Porenbeton Xella	0.35	23.10	0.85	0.15
6	Klimaputz Tubag	0.69	23.10	0.85	0.15
7	Gipskartonplatte	1.73	23.10	0.85	0.15
8	Lehmmörtel	0.35	34.66	1.00	0.00
9	Fichte	0.69	34.66	1.00	0.00
10	Buche	0.87	34.66	1.00	0.00
11	Eiche	0.82	34.66	1.00	0.00

Tabelle 7. Parameter der bimodalen Exponentialfunktion für die zeitabhängigen Verlauf des Feuchtegehaltes  $m_{w\ell}(t)$  im Langzeitexperiment

Die sorbierte Wassermasse  $M_{w\ell}$  ergibt sich dann aus den Messgrößen:

$$M_{w\ell} = M_{\ell+s} - M_m \quad (4.8)$$

Als Trockenmasse  $M_m$  wird hier die Masse der getrockneten Probe vor Beginn der Adsorptionsmessung zugrundegelegt und die Adsorptionskurve startet somit bei  $M_{w\ell} = 0$ . Die oben angegebenen spezifischen Größen berechnen sich dann wie folgt:

$$\begin{aligned}
 m_{w\ell} &\equiv M_{w\ell} / M_m \\
 &= (M_{\ell+s} - M_m) / M_m \\
 \rho_{REV,w\ell} &\equiv M_{w\ell} / V_{REV} = (M_{w\ell} / M_m) \cdot (M_m / V_{REV}) \\
 &= m_{w\ell} \cdot \rho_{REV,m} \\
 \theta_\ell &\equiv V_\ell / V_{REV} = (V_\ell / M_{w\ell}) \cdot (M_{w\ell} / V_{REV}) \\
 &= m_{w\ell} \cdot \rho_{REV,m} / \rho_{w\ell}
 \end{aligned} \quad (4.9)$$

Der Feuchtegehalt  $m_{w\ell}$  hat den Vorteil, dass er sich direkt aus den gemessenen Massen  $M_{\ell+s}$  und  $M_m$  ergibt. Bei dem gravimetrischen und dem volumetrischen Wassergehalt wird noch das gemessene Probenvolumen bzw. die Trockenrohddichte  $\rho_{REV,\ell}$  benötigt. Diese ist vom Quellen und Schwinden des Materials abhängig. In der nachfolgenden Umrechnung wird die gemittelte Trockenrohddichte  $\rho_{REV,m}$  verwendet (siehe Abschnitt 4.2.1). Gravimetrischer und volumetrischer Feuchtegehalt unterscheiden sich schliesslich nur um die konstant angenommene Wasserdichte  $\rho_{w\ell} = 1000 \text{ kg/m}^3$ .

In Abbildung 113 sind die Sorptionsisothermen in Form des volumetrischen Feuchtegehaltes  $\theta_\ell(\varphi)$  in  $\text{m}^3/\text{m}^3$  für alle Materialien dargestellt. (Der gravimetrische Feuchtegehalt in  $\text{kg}/\text{m}^3$  ergibt sich durch Multiplikation der y-Achse mit 1000.)

Man sieht, dass die volumetrischen Feuchtegehalte  $\theta_\ell$  bei den Hölzern am grössten sind. Eine mittlere Fechteaufnahmefähigkeit haben Lehmmörtel, Klimaputz und Kalksandstein. Die restlichen Materialien: Porenbeton, Kalziumsilikat, sowie die Ziegel und der Gips haben nur eine geringe Fechteaufnahmefähigkeit.

In Abbildung 114 sind die gemessenen Sorptionsisothermen noch einmal in Form des massenbezogenen Feuchtegehaltes  $m_{w\ell}(\varphi)$  in  $\text{kg}/\text{kg}$  für alle Materialien dargestellt.

Man sieht, dass der massenbezogene Feuchtegehalt eher die Materialart charakterisiert; so liegen z.B. die Kurven für die Hölzer dichter beieinander.

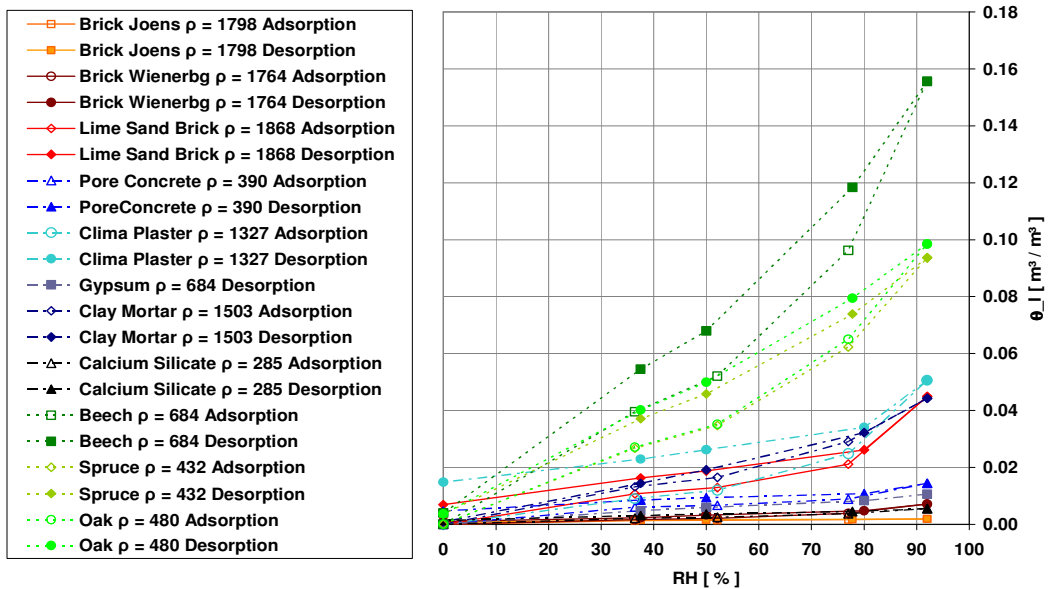


Abbildung 113. Hygroskopische Adsorption und Desorption. Dargestellt ist der volumetrische Feuchtegehalt  $\theta_v$  (in  $\text{m}^3/\text{m}^3$ ) über der relativen Luftfeuchte (in %). Ziegel und Kalksandstein sind mit durchgezogenen, braun-roten Linien dargestellt, alle übrigen mineralischen Baustoffe mit blau-grauen Strichpunkt-Linien. Die Hölzer schliesslich sind mit grünen, gepunkteten Linien dargestellt. Desorption: Gefüllte Symbole. Adsorption: Offene Symbole.

Das Messergebnis kann mit einer entsprechenden Darstellung aus der Standardliteratur (Zürcher und Frank, 2004), (Lutz et al., 2002) verglichen werden (Abbildung 115). Dort ist allerdings nicht die Hysteresis berücksichtigt.

Die massenbezogene Feuchte von Holz steigt im hochfeuchten Bereich auf über  $0.2 \text{ kg/kg} = 20\%$  an. Andererseits liegt beim Ziegel / Backstein die Feuchte im hygroskopischen Bereich ( $< 92\% \text{ RH}$ ) durchgängig unter  $1\%$ . Die Messung und die Literaturquelle sind soweit grössenordnungsmässig in Übereinstimmung. Allerdings hatte keines der gemessenen Materialien eine Feuchtespeicherung, welche den Mörteln nach Zürcher und Frank (2004) entspricht.

Ein genauerer Vergleich der hier durchgeführten Messungen mit der Literatur befindet sich in Anhang A.2.5. Dort wird jede Materialgruppe einzeln betrachtet: Lehm, Ziegel, Gips, zementhaltige (CSH-)Materialien und Holz. Für die meisten Materialien gibt es bereits ausführliche Einzeluntersuchungen. Die hier gemessenen Sorptionskurven befinden sich bei allen untersuchten Materialien in dem Streubereich der in der Literatur angegebenen Messungen. Mit Hilfe der im Anhang dargestellten Vergleichskurven gewinnt man auch einen Eindruck, welche Bedeutung die Hysteresis der Feuchtesorption im Vergleich zu anderen Einflussfaktoren hat. Dazu zählen: Messungen unterschiedlicher Autoren am gleichen Material, Variation bestimmter Materialeigenschaften oder unterschiedliche Materialien. Im konkreten Fall: Lehm mit unterschiedlichem Tonanteil, unterschiedliche Ziegel, unterschiedliche Holzarten, unterschiedliche Mörtel und Betone.

#### 4.2.4. Sorptionskurvensysteme

Für die Auswertung des gemessenen hygroskopischen Sorptionskurvensystems, bestehend aus Adsorption, Desorption, sowie den primären Desorptionszwischenkurven, werden zuerst die Rohdaten dargestellt. Aus diesen Daten wird das Modell der unabhängigen elementaren Domänen

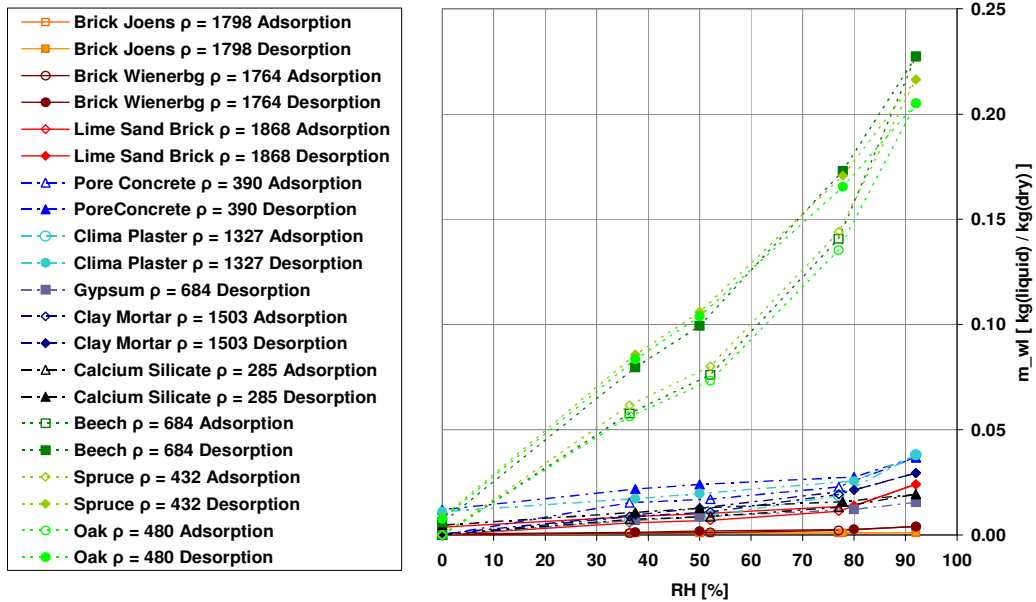


Abbildung 114. Hygroskopische Adsorption und Desorption. Dargestellt ist der massenbezogene Feuchtegehalt  $m_{wl}$  (in kg/kg) über der relativen Luftfeuchte (in %). Ziegel und Kalksandstein sind mit durchgezogenen, braun-roten Linien dargestellt, alle übrigen mineralischen Baustoffe mit blau-grauen Strichpunkt-Linien. Die Hölzer schliesslich sind mit grünen, gepunkteten Linien dargestellt. Desorption: Gefüllte Symbole. Adsorption: Offene Symbole.

(Abschnitt 3.5.4) parametrisiert. Damit kann der Einfluss der Trocknung herausgerechnet werden und es können die primären Adsorptionskurven bestimmt werden. Im Ergebnis erhält man einen vollständigen und konsistenten Satz von Adsorption, Desorption und Zwischenkurven (primäre Ad- und Desorption) bei den gemessenen Luftfeuchten: 0%, 35%, 50%, 80% und 92% RH. Aus den ebenfalls bestimmten Feuchtespeicherkapazitäten  $m_{wl,sat,ij}$  der Domänenengruppen (Abschnitt 3.5.4) wird später (Kapitel 5) das hysteretische thermodynamische Kondensationspotential berechnet. Aus negativen Feuchtespeicherkapazitäten in den Domänenengruppen kann dann auch die Abweichung des realen Materialverhaltens vom Modell der unabhängigen Domänen quantifiziert werden.

Eine Auflistung der gemessenen Sorptionskurven (sowohl die Rohdaten als die aus dem Modell der unabhängigen Domänen abgeleiteten Daten) findet sich in Anhang A.2.4.

#### 4.2.4.1. Gemessene Rohdaten

Es wurden stets die Messwerte an drei unabhängigen Proben ermittelt. Erfreulicherweise war dabei die Abweichung zwischen den Messungen vernachlässigbar klein. Falls notwendig, wurden die primären Desorptionskurven vertikal um einen Betrag  $\delta m_{wl}$  verschoben, sodass sie genau von der Adsorptionskurve starten.<sup>106</sup> Nachfolgend sind die gemessenen Rohdaten für zwei Beispielmaterien dargestellt: Ziegel Wienerberger und Eichenholz. Für die übrigen Materialien

<sup>106</sup> Diese Verschiebung ist nicht aufgrund der Messungenauigkeit erforderlich, sondern kompensiert einen Effekt der mit der Trocknung zusammenhängt. Dies kann man sich wie folgt klarmachen:

Bei fast allen Materialien liegt der Startpunkt der primären Desorption ab 80% auf der Adsorptionskurve:

$$m_{wl,prim,des,80}(80\% RH) = m_{wl,ads}(80\% RH)$$

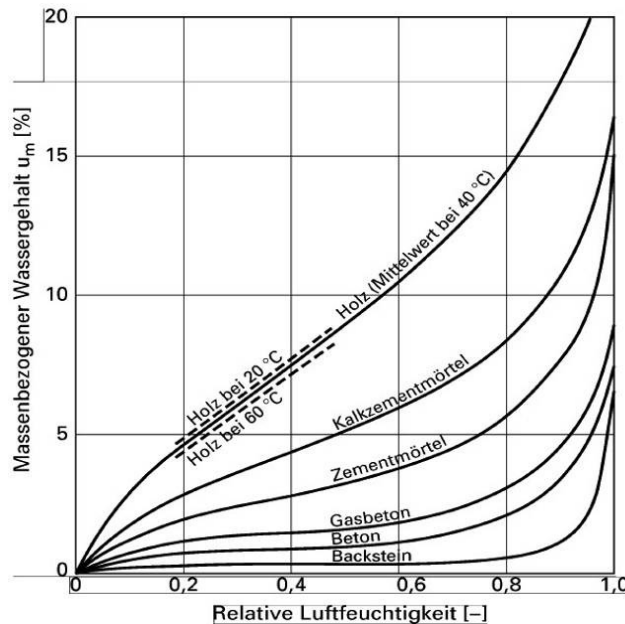


Abbildung 115. Hygroskopische Adsorption und Desorption. Dargestellt ist der massenbezogene Feuchtegehalt  $m_{w\ell}$  (in kg/kg) über der relativen Luftfeuchte (in %). Originalillustration aus Zürcher & Frank (2004)

finden sich die Sorptionskurven in Anhang A.2.4.

Die Messungen erfüllen allgemeine Charakteristiken, wie sie von Sorptionskurvensystemen und insbesondere nach dem Modell der unabhängigen elementaren Domänen erwartet werden (zur systematischen Diskussion siehe Abschnitt 5.1.5). Dabei ist das Holz ein Beispiel für ein Material mit typischen Verhalten, der Ziegel ist ein Beispiel für ein Material mit irregulärem Verhalten.

- Die Sorptionskurven haben einen sigmoiden Verlauf: Für kleine relative Feuchte verlaufen sie bei hydrophilen Materialien steil, bei mittlerer relativer Feuchte flacher, bei höherer relativer Feuchte, wo sich grössere Poren füllen, wieder zunehmend steil. Der steilere Anstieg bei kleiner relativer Feuchte ist mit nur zwei Messpunkten bei 0% RH und 35% RH allerdings kaum aufgelöst und nur bei dem Beispiel Holz andeutungsweise zu sehen. (Weiteres siehe unten, Abschnitt 4.2.5.2.)
- Die Hauptdesorptionskurve liegt über der Hauptadsorptionskurve, wie natürlich zu erwarten ist: Bei gleicher Luftfeuchte ist ausgehend vom anfänglich feuchten Zustand der

. Dies spricht für eine konsistente Messung. Die einzigen Ausnahmen sind die beiden Ziegel: Jöns und Wienerberger. Bei dem Ziegel Jöns ist eine mögliche Ursache für die Abweichung des Startpunktes die ausgeprägte langsam zeitabhängige Hysterese von 35%, vgl. Abschnitt 4.2.2. Bei Ziegel Wienerberger ist die Ursache unklar.

Der Startpunkt der primären Desorption ab 50% weicht bei sehr vielen Materialien von der Adsorption ab. Der Grund dafür ist: Die beiden primären Desorptionskurven wurden an den gleichen Proben gemessen. Zwischen den beiden Messungen wurde das Material nicht noch einmal getrocknet. Hat das Material also eine deutliche Trocknungshysterese bei 0% RH, dann sind der Vorkonditionierungszustand von Adsorption und primärer Desorption ab 50% nicht identisch. Die vertikale Verschiebung der Kurve der primären Desorption ab 50% um  $\delta m_{w\ell}$  bedeutet dann physikalisch, dass derjenige Wassergehalt  $\delta m_{w\ell}$  abgezogen wird, welcher auch bei einer Trocknung entfernt worden wäre.

Bei den unkorrigierten Kurven fallen die Endpunkte  $m_{w\ell}(0\% \text{ RH})$  der beiden primären Desorptionskurven weitgehend zusammen. Dies bestätigt, dass der Endzustand der zuerst gemessenen primären Desorption ab 80% zugleich der Vorkonditionierungszustand der dann gemessenen primären Desorption ab 50% ist.

Auch das Modell der unabhängigen elementaren Domänen verschiebt die primären Desorptionskurven automatisch; bei der Berechnung der Speicherkapazitäten der Domänen ist es egal, ob man die um die korrigierten, um  $\delta m_{w\ell}$  verschobenen Kurven oder die Originalkurven verwendet.

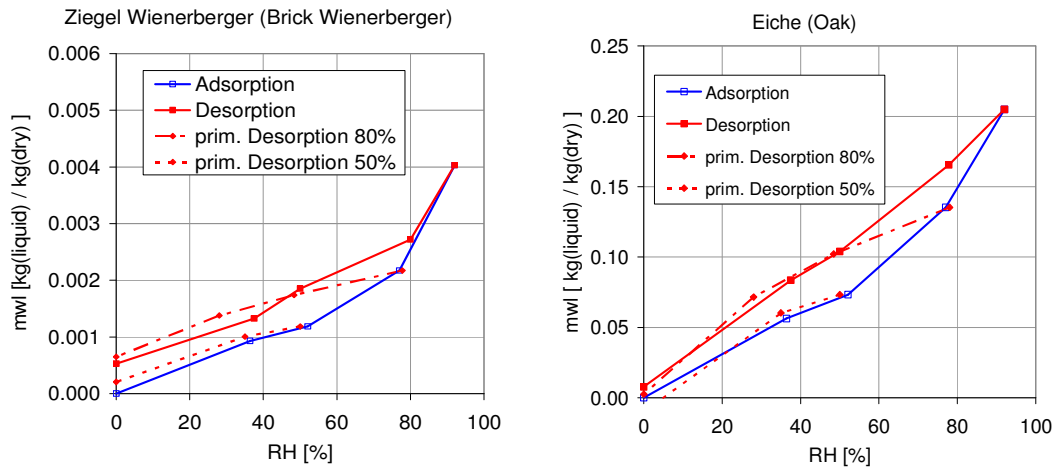


Abbildung 116. Gemessene Sorptionskurven von Ziegel Wienerberger (links) und Eichenholz (rechts). Aufgetragen ist jeweils der massenbezogene Feuchtegehalt  $m_{wl}$  (in kg/kg) über der relativen Luftfeuchte  $\varphi$  (in %).

Feuchtegehalt des Materials grösser, als ausgehend vom trockenen Zustand.

- Die Zwischenkurven der primären Desorption befinden sich zwischen den beiden Hauptkurven und münden in diese ein. Dies geschieht bei einer engen Grössenverteilung der hysteretischen Domänen schnell und bei einer breiten Verteilung langsam (vgl. Abschnitt 5.1.5.2). Am Beispiel Holz ist z.B. das Einmünden der primären Desorption ab 80% RH gut zu sehen. Bei dem Ziegel liegt ein irreguläres Verhalten vor und die primäre Desorption ab 80% RH befindet sich oberhalb von der Hauptdesorption.
- Die Zwischenkurven sind flacher als die zugehörige Hauptkurve. Im hier vorliegenden Fall muss die Steigung der primären Desorptionskurven kleiner oder gleich sein wie bei der Hauptdesorption. Dies ist bei den betrachteten Materialien der Fall. Bei dem Ziegel Wienerberger sieht man andeutungsweise, dass die primäre Desorption ab 80% RH zwischen 0 und 30% RH etwas steiler verläuft, als die Hauptdesorption. Dieser irreguläre Effekt ist bei dem Gipskarton und auch bei Ziegel Jöns noch wesentlich stärker. Wie sich zeigen wird, ergibt sich für diese beiden Materialien eine deutliche Abweichung vom Modell unabhängiger Domänen.
- Hauptadsorption und Hauptdesorption sollten eine geschlossene Schleife bilden. Dies ist beim Holz weitgehend der Fall, beim Ziegel wiederum nicht, dort ist die Sorptionsschleife auf der linken Seite bei 0% RH stark geöffnet. Grund dafür ist natürlich die Trocknung. Wird nach der Desorption wieder der Wert 0% RH erreicht, ist das Material nicht so trocken wie zu Beginn der Messung, wo der ofengetrocknete Zustand vorlag. Eine geschlossene Sorptionsschleife würde sich allerdings im Prinzip ergeben, wenn man den Wertebereich des Diagramms nach links verlängern und dort den ofengetrockneten Zustand, z.B. (0% RH, 60°C) mit Feuchtegehalt  $m_{wl} = 0$  darstellen würde. So gesehen ist die einseitig geöffnete Sorptionsschleife ein Problem des Wertebereiches und kein irregulärer Effekt.<sup>107</sup>

<sup>107</sup> Der Feuchtegehalt ist zunächst alleine eine Funktion der Trocknungsintensität. Höhere Trocknungsintensität wird durch geringere rel. Feuchte und höhere Temperatur erreicht. Zusätzlich bewirkt die Temperatur jedoch noch eine thermische Anregung, sodass gebundene Wassermoleküle herausgelöst werden können, vgl. Kap. 3.4.3. Im hier vorliegenden Fall könnten beide Effekte beitragen. Für die Anwendung der Domänentheorie ist glücklicherweise die Annahme ausreichend, dass der ofengetrocknete Zustand trockener ist als der Zustand „0% RH 23°C“, d.h. dass in allen Domänengruppen der Feuchtegehalt geringer oder gleichbleibend ist.

Insgesamt ergab sich bei der Betrachtung der Rohdaten: Die Hölzer und der Lehmputz zeigen ein sehr reguläres hysteretisches Verhalten, die Ziegel zeigen ein sehr irreguläres Verhalten. Die anderen Materialien bewegen sich dazwischen.<sup>108</sup>

#### 4.2.4.2. Parametrisierung des Modells der unabhängigen elementaren Domänen

Aus der Adsorptions- und Desorptions-Hauptkurve sowie einem vollständigen Satz von primären Desorptionskurven, welche von der Adsorptionskurve abzweigen, lässt sich das Modell der unabhängigen Domänen parametrisieren, wie von Peralta (1995a/b) dargestellt. Dies wurde für alle hier gemessenen Materialien durchgeführt.

Für die relativen Luftfeuchten müssen feste Werte (0%, 35%, 50% RH, ...) angenommen werden, die gemessenen Schwankungen werden also vernachlässigt. Da die Sorptionskurven wie erwähnt am trockenen Zustand (0% RH, 20°C) geöffnet sind, wird zusätzlich ein Vorkonditionierungszustand (0% RH, 60°C) eingeführt. Die Sorptionsisothermen werden nach unten hin um diesen Zustand erweitert. Es wird angenommen, dass für alle Sorptionsisothermen (Adsorption und Desorptionskurven) der Wassergehalt beim Vorkonditionierungszustand Null ist (unabhängig von der Vorgesichte.) Bei der Adsorption sind der Vorkonditionierungszustand und der trockene Zustand identisch: Wenn das Material unmittelbar nach der Ofentrocknung bei 0% RH gelagert wird und sich abkühlt, kann es keine zusätzliche Feuchte aufnehmen.

Ferner müssen für eine vollständige Parametrisierung die nicht gemessenen primären Desorptionskurven ab 35% RH sowie ab 0% RH ergänzt werden. Es wird angenommen, dass für die sehr kleinen Schleifen (0%, 60° → 0% → 35% → 0% → 0%, 60°) und (0%, 60° → 0% → 0%, 60°) keine nennenswerte Hysteresis auftritt, sodass Werte dieser Kurven mit der Adsorptionskurve übereinstimmen.

Ein Beispiel für die sich ergebenden Eingangsdaten für das Modell unabhängiger Domänen ist in Tabelle 8 wiedergegeben. Aus diesen Daten werden nun die Feuchtespeicherkapazitäten  $\Delta m_{wl,sat,ij}$

mwl	Adsorp-    Desorp-    prim. Desorption					
	tion	tion	80%	50%	30%	0%
RH [%]	mwl [ kg(liquid) / kg(dry) ]					
0+60 °C	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0	0.000000	0.000527	0.000648	0.000204	0.000000	0.000000
35	0.000928	0.001323	0.001376	0.001004	0.000928	
50	0.001185	0.001851	0.001738	0.001185		
80	0.002172	0.002719	0.002172			
92	0.004031	0.004031				

Tabelle 8. Eingangsdaten für das Modell der unabhängigen Domänen. Die Spalten der Matrix entsprechen den Feuchtegehalten  $m_{wl,sat,ij}$  (in kg/kg) der gemessenen Sorptionskurven. Hervorgehobene Werte sind Messwerte, die übrigen Werte wurden logisch ergänzt (siehe Text). Beispielmateriale: Ziegel Wienerberger

der Domänengruppen berechnet. Das kann einfach in einer Tabellenkalkulation geschehen (siehe Anhang A.2.3). Die Tabelle 9 zeigt das Ergebnis. Die Tabelle ist wie folgt zu interpretieren: Liest man z.B. für den Eintrag mit Adsorptionsintervall  $j$  : 50 → 80 und Desorptionsintervall  $i$  : 50 → 35 den Wert 0.000181 ab, dann beträgt die Feuchtemenge, die das Material zwischen 50% und 80% relativer Luftfeuchte aufnehmen kann und die es zugleich bei Desorption zwischen 50% und 35%

<sup>108</sup> Der Gipskarton wird in diesen Vergleich nicht einbezogen.



$\Delta m_{wl,sat}$		$\phi 1 \rightarrow 2$				
		0+60 °C->0	0->35	35->50	50->80	80->92
$\phi 2 \rightarrow 1$	92->80					0.001312
	80->50				0.000433	0.000435
	50->35			0.000181	0.000181	0.000166
	35->0		0.000928	-0.000128	-0.000072	0.000068
	0->0+60 °C	0.000000	0.000000	0.000204	0.000445	-0.000121
		Total 1				0.003504
		Total 2				0.004031

Tabelle 9. Feuchtespeicherkapazitäten  $\Delta m_{wl,sat,ij}$  der einzelnen Domänenengruppen. Beispielmaterial: Ziegel Wienerberger. Nach rechts aufgetragen: Intervall der relativen Feuchte, bei welchem die Domänenengruppen sich füllen (bei Adsorption), nach unten aufgetragen: Intervall, bei welchem die Domänenengruppen sich entleeren (bei Desorption.) Beispielmaterial: Ziegel Wienerberger

relativer Luftfeuchte wieder verliert  $\Delta m_{w, \text{sat}, ij} = 0.000181 \text{ kg/kg}$ . Die Feuchtespeicherkapazitäten entsprechen diskreten Werten der Feuchteverteilungsfunktion  $f_{mw, \text{sat}}$  siehe Abschnitt 3.5.4.

Die Spaltensummen der Tabelle geben an, wie viel Feuchte das Material (ausgehend vom ofentrockneten Zustand 0% RH, 60°C) insgesamt in einem Adsorptionsintervall  $\varphi_{1 \rightarrow 2}$  aufnehmen kann, die Zeilensummen geben an, wie viele Feuchte das Material (ausgehend vom gesättigten Zustand 92% RH) insgesamt in einem Desorptionsintervall  $\varphi_{2 \rightarrow 1}$  abgeben kann. Die Diagonale der Tabelle gibt diejenigen Feuchtegehalte an, welche nichthysteretisch sind, d.h. im gleichen Luftfeuchteintervall befüllt, wie entleert werden. Die Summe über alle Einträge des Diagramms ist die gesamte Feuchtespeicherkapazität des Materials bzw. der Feuchtegehalt  $m_{wl,sat}$  im gesättigten Zustand (in der Tabelle als „Total 2“ bezeichnet).

Die Feuchtegehalte des getrockneten Zustandes (0% RH, 60°C), welche sich in der unteren Zeile der Tabelle befinden werden unter „normalen“ Klimabedingungen ohne Erhitzung nicht freigesetzt. Bei konstanter Temperatur bleiben dann nur die Feuchtegehalte  $\Delta m_{wL,sat,ij}$  übrig, welche ohne Erhitzung bei Schwankungen der relativen Luftfeuchte zwischen 0% RH und 92% RH gefüllt und entleert werden können. Dieser Bereich ist in der Tabelle schattiert dargestellt. Die Summe über alle seine Einträge ergibt eine entsprechend geringere Feuchtespeicherkapazität  $m_{wL,sat}$  (in der Tabelle als „Total 1“ bezeichnet). Diese kann auch direkt aus der gemessenen Hauptdesorption abgelesen werden gemäß

$$m_{wl\,sat} = m_{wl\,des}(92\%) - m_{wl\,des}(0\%) \quad (4.10)$$

Im Weiteren wird nur noch diese geringere Feuchtespeicherkapazität betrachtet.

Es fällt auf, dass bei den Kapazitäten der Domänengruppen *negative Werte* auftauchen. Diese würden Domänen entsprechen, welche sich mit zunehmender relativer Luftfeuchte entleeren anstatt befüllen. Die Feuchtespeicherung in jeder unabhängigen Domänengruppe mit anwachsender relativer Luftfeuchte muss jedoch monoton steigend sein. Die negativen Werte müssen daher ein Hinweis darauf sein, dass das reale Materialverhalten nicht durch unabhängige elementare Domänen beschrieben werden kann. Sie ergeben sich z.B. dann, wenn die primären Zwischenkurven eine grössere Steigung haben als die Hauptkurven.

Um auf pragmatische Weise zu positiven Werten zu gelangen, werden negative Feuchtespeicherkapazitäten  $\Delta m_{wl,sat,ij}$  einfach auf Null gesetzt. Danach werden die übrigen (positiven) Einträge mit einem gemeinsamen Faktor multipliziert, sodass die gesamte Feuchtespeicherkapazität  $m_{wl,sat}$  des Materials unverändert bleibt. Dadurch werden die „falsch zugeordneten“ Feuchtegehalte gleichmässig auf die übrigen Domänen verteilt. Die Tabelle 10 zeigt die Wassergehalte  $\Delta m_{wl,sat,ij}$ .



$\Delta w_{l,sat}$		$\phi 1 \rightarrow 2$			
		0->35	35->50	50->80	80->92
$\phi 2 \rightarrow 1$	92->80				0.001241
	80->50			0.000410	0.000411
	50->35		0.000172	0.000171	0.000157
	35->0	0.000878	0.000000	0.000000	0.000064
		Total			0.003504

Tabelle 10. Endgültige Domänenkapazitäten nach dem Nullsetzen negativer Werte und nach Skalierung auf die gesamte Feuchtespeicherkapazität  $m_{wl,sat}$ . Beispielmaterial: Ziegel Wienerberger

wie sie sich nach Anwendung dieser Korrektur (Nullsetzen negativer Wassergehalte und Skalieren) ergeben. Man sieht durch Vergleich mit der zuvor dargestellten Tabelle 9, dass die Summe der Werte - also die Gesamt-Feuchtespeicherkapazität des Materials - gleich geblieben ist.

Nachdem die Kapazitäten der Domänengruppen bestimmt sind, können nun die neuen Sorptionskurven nach dem Modell berechnet werden. Durch die Anwendung des Modells ist sichergestellt, dass die Zwischenkurven auf den Hauptkurven starten und enden und es wird der Einfluss der Trocknung herausgerechnet. Zusätzlich werden die primären Adsorptionskurven bestimmt. Insgesamt erhält man die hygroskopische (Haupt)Adsorption, (Haupt)Desorption und als Zwischenkurven: primäre Adsorptionen und primäre Desorptionen.

Die Grafik 117 zeigt schematisch, wie sich die Domänengruppen entlang der Sorptionskurven mit Wasser füllen und entleeren. Man sieht, dass bei der (Haupt)Adsorption sich die Domänen-

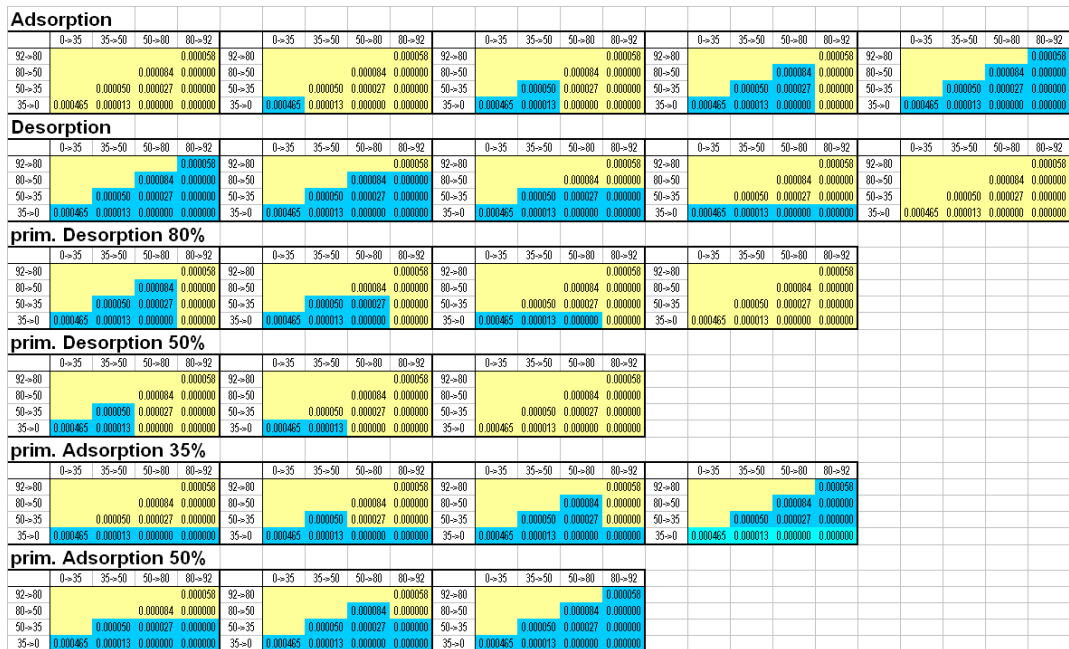


Abbildung 117. Verlauf der Befüllung und Entleerung der Domänengruppen entlang der Adsorptions- und Desorptionskurven. Gefüllte Domänengruppen sind dunkel bzw. blau hervorgehoben.

gruppen spaltenweise von links nach rechts füllen. Bei der (Haupt)Desorption entleeren sie sich von oben nach unten. Bei der primären Desorption ab 80% RH geht man von dem Zustand aus, den das System bei der Adsorption auf 80% hatte. Dann entleeren sich die Domänengruppen von oben nach unten. Bei der primären Adsorption von 35% RH geht man von dem Zustand aus, den das System nach der Desorption auf 35% hatte und füllt dann die Domänengruppen spaltenweise von links nach rechts. Für die anderen Zwischenkurven geht man in analoger Weise vor.

Die Sorptionskurven  $m_{wl}(\varphi)$  nach dem Modell elementarer unabhängiger Domänen erhält man, wenn man die Feuchtegehalte der jeweiligen wassergefüllten Domänengruppen addiert. Dies ist in Tabellen 11 und 12 am Beispiel des Ziegel Wienerberger dargestellt. In Anhang A.2.4 werden die ermittelten Sorptionskurven für sämtliche untersuchte Materialien angegeben. In den beiden

mwl		Desorp- tion	Desorption Original	prim. Desorption		
RH [%]	pc[10 <sup>5</sup> Pa]			80%	50%	35%
1	-6.2E+03	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
35	-1.4E+03	0.000942	0.000795	0.000878	0.000878	0.000878
50	-9.4E+02	0.001441	0.001324	0.001220	0.001049	
80	-3.0E+02	0.002263	0.002192	0.001630		
92	-1.1E+02	0.003504	0.003504			

Tabelle 11. Desorptionskurven nach dem Modell unabhängiger Domänen. Beispielmateriale: Ziegel Wienerberger.

mwl		Adsorp- tion	prim. Adsorption		
RH [%]	pc[10 <sup>5</sup> Pa]		35%	50%	80%
		mwl [ kg(liquid) / kg(dry) ]			
1	-6.2E+03	0.000000			
35	-1.4E+03	0.000878	0.000942		
50	-9.4E+02	0.001049	0.001113	0.001441	
80	-3.0E+02	0.001630	0.001694	0.001851	0.002263
92	-1.1E+02	0.003504	0.003504	0.003504	0.003504

Tabelle 12. Adsorptionskurven nach dem Modell unabhängiger Domänen. Beispielmateriale: Ziegel Wienerberger.

linken Spalten ist zusätzlich zur relativen Luftfeuchte  $\varphi$  diesmal auch noch der Kapillardruck  $p_c = \rho_{wl} \cdot R_w \cdot T \cdot \ln(\varphi)$  als Feuchtepotential angegeben. In den rechten Spalten der Tabelle sind für die unterschiedlichen Adsorptions- und Desorptionskurven die zugehörigen Werte  $m_{wl}(\varphi)$  bzw.  $m_{wl}(p_c)$  angegeben. Zum Vergleich ist auch die originale, gemessene Desorption angegeben, welche dicht bei der aus dem Modell ermittelten Desorption liegen sollte, da sie durch die Trocknung nicht beeinflusst ist. Die einzige Abweichung kommt daher durch das oben beschriebene Nullsetzen negativer Feuchtwerte.

In Abbildung 118 sind schliesslich die berechneten Sorptionskurvensysteme für die beiden Beispielmateriale (Ziegel Wienerberger und Eichenholz) grafisch dargestellt. Die übrigen Materialien finden sich in Anhang A.2.5. Das Sorptionskurvensystem ist gegenüber den gemessenen Rohdaten (siehe oben, Abschnitt 4.2.4.1) beim Ziegel stärker verändert, als beim Holz. Adsorption und Desorption bilden eine geschlossene Schleife zwischen 0% RH und bei 92% RH; die Trocknungs-

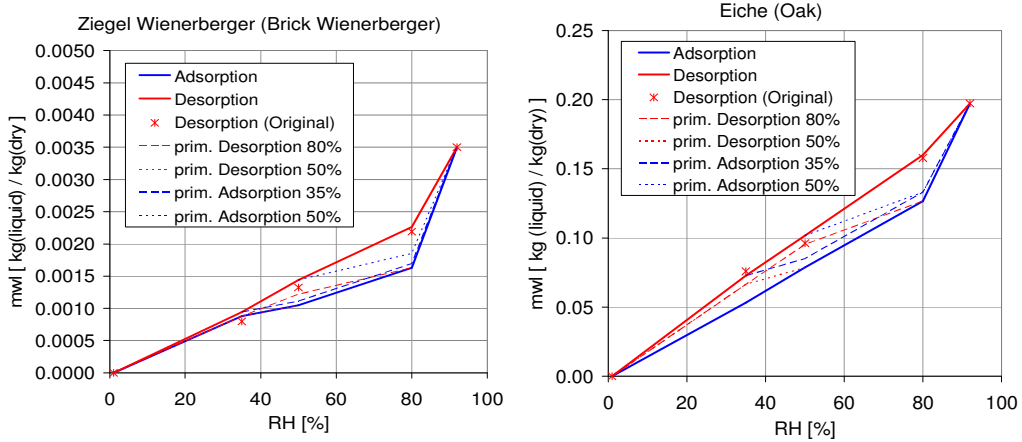


Abbildung 118. Sorptionskurvensysteme nach dem Modell der unabhängigen Domänen. Ziegel Wienerberger (links) und Eichenholz (rechts). Aufgetragen ist jeweils der massenbezogene Feuchtegehalt  $m_{wl}$  in kg/kg über der relativen Luftfeuchte  $\varphi$  in %.

hysteresis ist entfernt. Die Zwischenkurven liegen innerhalb der Schleife und verlaufen flacher als die Hauptkurven.

#### 4.2.4.3. Abweichungen vom Modell unabhängiger elementarer Domänen

Wie im vorangegangenen Abschnitt dargestellt, ergaben sich bei der Bestimmung der Kapazitäten  $\Delta m_{wl,sat,ij}$  der unabhängigen Domänengruppen teilweise negative Werte. Der Feuchtegehalt solcher Domänengruppen würde mit zunehmender relativer Luftfeuchte abnehmen. Der Anteil der negativen Feuchtespeicherkapazitäten an der gesamten Feuchtespeicherkapazität  $m_{wl,sat}$  ist definiert als

$$f_{m_{wl}<0} = \frac{1}{m_{wl,sat}} \cdot \sum_{i,j : \Delta m_{wl,ij} < 0} |\Delta m_{wl,ij}| \cdot 100 \% \quad (4.11)$$

Er wurde bei der Auswertung für alle Materialien bestimmt. In Tabelle 13 ist eine Auflistung dieses Verhältnisses für alle gemessenen Materialien wiedergegeben. Der Anteil von negativen Feuchtegehalten ist überwiegend unter 10%, bei einigen Materialien (insbesondere Gips und Ziegel Jöns) ist er jedoch deutlich grösser. Geht man davon aus, dass der Feuchtegehalt in den unabhängigen Domänengruppen mit wachsender relativer Luftfeuchte zunehmen muss,<sup>109</sup> dann lässt sich der Anteil negativer Domänengruppen als ein Parameter interpretieren, welcher die Abweichung des Modells unabhängiger elementarer Domänen vom realen Materialverhalten beschreibt.

An dem konkreten Beispiel des Gipskartons kann man sich anschaulich leicht überzeugen, dass die gemessenen Sorptionskurven nicht mit dem Modell unabhängiger elementarer Domänen kompatibel sind. Die physikalische Deutung wurde bereits in Abschnitt 3.5.5.2 gegeben. In Abbildung 119 sind die Rohdaten der Sorptionsmessung bei diesem Material wiedergegeben. Die Desorptionskurve zeigt, dass sich fast alle Domänen ( $\Delta m_{wl} = 0.13$ ) erst bei der Ofentrocknung zwischen 0% RH

<sup>109</sup> Negative Kapazitäten führen zu instabilen Bereichen im Zustandsraum des Systems, zu mehreren Minima des Extrempotentials und letztlich zum Zerfall in Mehrphasensysteme. Diese haben dann wieder nur positive Kapazitäten. Bei der Messung sind also physikalisch nur positive Kapazitäten zu erwarten. Vgl. Abschnitt 3.5.3

		$f_{wl,sat,ij} < 0$
1	Ziegel Jöns	35%
2	Ziegel Wienerbg.	5%
3	Kalksandstein	7%
4	Kalziumsilikat	13%
5	Porenbeton Xella	20%
6	Klimaputz Tubag	5%
7	Gipskartonplatte	81%
8	Lehmmörtel	7%
9	Fichte	7%
10	Buche	7%
11	Eiche	5%

Tabelle 13. Gemessener Anteil  $f_{mwl} < 0$  von Domänen mit negativen Feuchtespeicherkapazitäten  $\Delta m_{wl,sat,ij} < 0$  am Sättigungsfeuchtegehalt  $m_{wl,sat}$ .

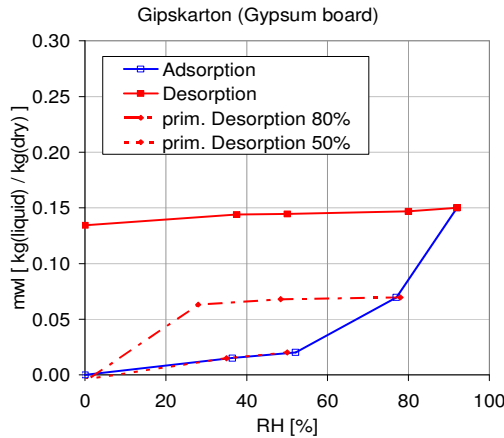


Abbildung 119. Gemessene Sorptionskurven von Gips. Aufgetragen ist jeweils der massebezogene Feuchtegehalt  $m_{wl}$  (in kg/kg) über der relativen Luftfeuchte  $\varphi$  (in %).

und 0% RH / 60°C entleeren. Auf der anderen Seite zeigt die primäre Desorption ab 80% RH an, dass sich etwa die Hälfte der Domänen auch bereits zwischen 30% RH und 0% RH entleeren kann. Für diese Domänen ergeben sich demnach zwei unterschiedliche Trocknungsfeuchten  $\varphi_{2 \rightarrow 1}$ . Das Verhalten der Desorptionskurven zwischen 0% und 35% RH widerspricht auch dem Theorem von Everett (1954a, S.193, Theorem 3), wonach im Modell elementarer unabhängiger Domänen die primären Desorptionskurven flacher sein müssen, als die Hauptdesorption.

#### 4.2.5. Sorptionsverhalten der Materialien im Detail

In diesem Abschnitt sollen die unterschiedlichen Materialien bezüglich ihres gemessenen Sorptionsverhaltens (nichthysteretisch und hysteretisch) für jedes Messintervall verglichen werden.

#### 4.2.5.1. Sorptionsmechanismen in den Messintervallen

Zu gegebenen relativen Luftfeuchten  $\varphi$  gehören nach den allgemeinen Ausführungen aus Kapitel 3 bestimmte Feuchtesorptionsmechanismen und auch bestimmte Porendurchmesser (zu ermitteln anhand Grafik 42). Für die in diesem Experiment verwendeten Messintervalle ergibt sich:

- Trocknung: Mikroporenkondensation, physikochemisch gebundenes Wasser, chemisch gebundenes Wasser
- 0-35% RH: Porendurchmesser bis 3 nm (Mikro- und Mesoporen). Mikroporenwasser, physikochemisch gebundenes Wasser, Oberflächenkondensation
- 35-50% RH: Porendurchmesser 3 nm bis 4 nm (Mesoporen). Oberflächenkondensation, beginnend Kapillarkondensation
- 50-80% RH: Porendurchmesser 4 nm bis 10 nm (Mesoporen). Kapillarkondensation.
- 80-92% RH: Porendurchmesser 10 nm bis 25 nm (Mesoporen). Kapillarkondensation.
- >92% RH: Porendurchmesser > 25 nm (grosse Mesoporen, Makroporen, Kapillarporen, Grobporen). Überhygroskopischer Bereich mit Kapillarkondensation, Netzwerkeffekten, frei kondensiertem Wasser. In dieser Arbeit nicht experimentell untersucht.

Vereinfacht kann man sagen, dass bei höheren Feuchten oberhalb von 35% RH die Kapillarkondensation dominiert, welche im Wesentlichen von der Porengrössenverteilung abhängt. Bei der Trocknung und bei kleineren relativen Feuchten unterhalb von 35% RH treten spezifische Sorptionsmechanismen auf, welche von den chemischen und physikalischen Eigenschaften des jeweiligen Materials abhängen (siehe Abschnitt 3.6 und Anhang A.1.11).

#### 4.2.5.2. Feuchtesorption nach Messintervallen

In Abbildung 120 wird für alle untersuchten Materialien die Feuchtedesorption  $\Delta m_{wl}$  dargestellt, in den Luftfeuchteintervallen 0-35%, 35-50%, 50-80% und 80-92% RH, normiert auf das Luftfeuchteintervall  $\Delta\varphi$ . Dies entspricht der Steigung  $\Delta m_{wl} / \Delta\varphi$  der Sorptionsisotherme.

Wie schon aus der Übersichtsdarstellung der Sorptionskurven in Abschnitt 4.2.3 hervorging, so sieht man auch hier, dass die Materialien sich in drei Gruppen unterteilen.

- Ziegel: geringe hygroskopische Feuchtesorption
- Lehm und Materialien, welche Zement / Kalziumsilikathydrat enthalten: mittlere hygroskopische Feuchtesorption
- Holz: grosse hygroskopische Feuchtesorption

Dies gilt für alle Messintervalle, mit geringfügigen Abweichungen im Detail; so ist z.B. die Feuchtesorption des Lehm im niederfeuchten Bereich etwas grösser als die der zementhaltigen Materialien; bei grösserer relativer Feuchte ist es umgekehrt.

Man sieht, dass im trockenen Feuchteintervall 0-35% RH der Feuchtegehalt stärker zunimmt; in den beiden Intervallen 35-50%, 50-80% ist der Anstieg etwas flacher. Im höherfeuchten Intervall 80-92% ist der Anstieg am grössten. Dies entspricht dem sigmoiden Verlauf der Sorptionskurven: Bei niedrigen relativen Feuchten <35% ist die Feuchtesorption je nach Material relativ hoch aufgrund der spezifischen Sorptionsmechanismen (Chemisorption, Oberflächenabsorption, Mikroporenabsorption usw.) Wie in Abschnitt 3.6 und Anhang A.1.11 dargestellt, sind die meisten Materialien hydrophil. Bei mittleren relativen Feuchten tritt die Kapillarkondensation auf, jedoch ist das zur Verfügung stehende Porenvolumen relativ gering und die Feuchtesorption ist kleiner. Auch die Oberflächenabsorptionskurve ist in diesem Bereich flach (Abschnitt 3.1.2.2, Abbildung 41). Bei grösseren relativen Feuchten >80% werden grössere Poren gefüllt, welche in der Regel einen grösseren Anteil an der gesamten Porosität des Materials haben und die Feuchtesorption wird sehr gross.

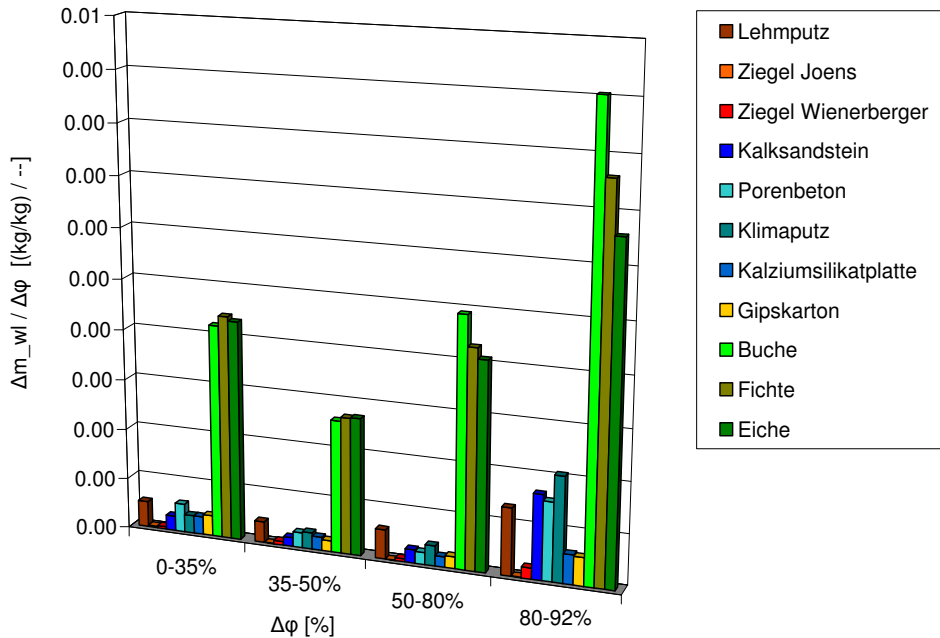


Abbildung 120. Differentielle Feuchtesorption  $\Delta m_{wl} / \Delta \varphi$  der untersuchten Materialien im Vergleich. Dies entspricht der Ableitung der Sorptionsisotherme  $m_{wl}(\varphi)$  nach der relativen Luftfeuchte  $\varphi$ . Bei der Ableitung wurde der Feuchtegehalt in kg/kg und die relative Luftfeuchte einheitenlos gewählt. Auf der x-Achse sind die Luftfeuchteintervalle in % angegeben. Der Berechnung zugrundegelegt wurde die Desorptionsisotherme (Rohdaten).

#### 4.2.5.3. Hysteresis in den Messintervallen

Time (1998, S.31) charakterisiert die hysteretische Feuchtesorption durch das „Adsorptions - Desorptionsverhältnis“, d.h. das Verhältnis des Feuchtegehaltes bei Adsorption gegenüber dem Feuchtegehalt bei Desorption. Diese Grösse ist in Abbildung 121 dargestellt. Um die Hysteresis aufgrund der Trocknung nicht miteinzubeziehen, werden jedoch die Sorptionskurven nach Anwendung des Modells der unabhängigen Domänen zugrundegelegt. In der Regel ist das A/D-Verhältnis bei 50% RH am niedrigsten. Das hat einen einfachen Grund: Misst man eine geschlossene Hysteresisschleife zwischen 0% und 92% RH, so ist diese Schleife in der Mitte am weitesten geöffnet und hat dort das kleinste A/D-Verhältnis bzw. die grösste Hysteresis. Von den gemessenen Materialgruppen hat tendenziell das Holz die ausgeprägteste Hysteresis. Time (1998, S.31) gibt A/D-Verhältnisse für Holz zwischen 75 und 85% an; dies ist in Übereinstimmung mit den hier gemessenen Werten.

Wie man der Abbildung entnimmt, liegt der niedrigste Wert für das A/D-Verhältnis bei 71%. Anders ausgedrückt, wenn zu einer relativen Luftfeuchte  $\varphi$  die Materialfeuchte  $m_{wl}$  bestimmt wird, dann ist bei den hier untersuchten Materialien der maximale Fehler, den man im hygroskopischen Feuchtebereich  $0 < \varphi < 92\% \text{ RH}$  macht, wenn man die Hysteresis vernachlässigt:

$$(\Delta m_{wl})_{hyst,max} = 100\% - 71\% = 29\% \quad (4.12)$$

Ebenfalls entnimmt man der Abbildung, dass ein typischer Wert für das Adsorptions-Desorptionsverhältnis etwa 80% beträgt und demzufolge beträgt der typische Fehler, den man im hygroskopischen

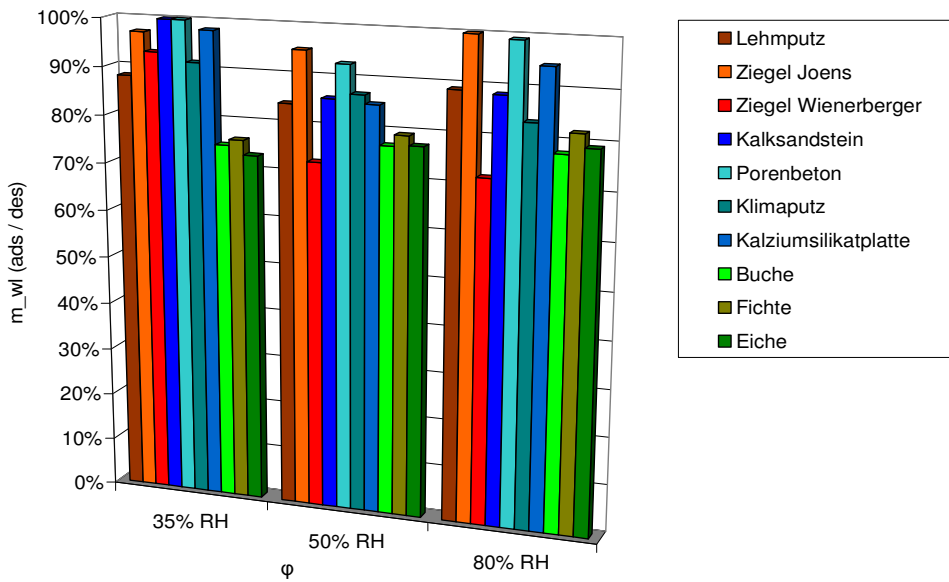


Abbildung 121. Verhältnis der Adsorptionsfeuchtegehalte zu den Desorptionsfeuchtegehalten (A/D-Verhältnis) bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchten. Zugrundegelegt wurden Adsorption und Desorption nach dem Modell der unabhängigen Domänen.

Bereich macht, wenn man die Hysteresis vernachlässigt:

$$(\Delta m_{wl})_{hyst,avg} = 20\% \quad (4.13)$$

Für den in dieser Arbeit nicht experimentell untersuchten überhygroskopischen Bereich ist zu erwarten, dass der Fehler bei Vernachlässigung der Hysteresis noch grösser wird.



## 5. Parametrisierung von Modell und Sorptionskurven

In diesem Kapitel wird anhand der Literatur zunächst ein Überblick über allgemeine empirische Eigenschaften von Porenwechselwirkungsenergie und Sorptionskurven realer Materialien gegeben. Dann werden Porenwechselwirkungsenergie und Kondensationspotential mit den Messungen parametrisiert.

Schliesslich werden die Sorptionskurven bzw. im Hysteresis-Fall die Sorptionskurvensysteme parametrisiert. Dies geschieht in zwei Schritten:

- Die gemessenen Sorptionskurven werden auf der Basis des Modells unabhängiger Domänen korrigiert bzw. ergänzt (dies erfolgte teilweise schon in Kapitel 4).
- Ein einfaches empirisches Modell für Haupt- und Zwischenkurven wird angenommen, dessen Parameter durch Kurvenanpassung an das Domänenmodell erhalten werden.

Im hygroskopischen und im überhygroskopischen Bereich ist das Vorgehen im Detail verschieden, da die Datengrundlage unterschiedlich ist.

Schliesslich wird dargestellt, wie das Modell in der konkreten Berechnung von Feuchtespeicherung und -transport zu verwenden ist und wie auch zeitabhängige Hysteresis berücksichtigt werden kann.

### 5.1. Allgemeine Eigenschaften von Porenwechselwirkung und Sorptionskurven

In Kapitel 3 wurden unterschiedliche Feuchtesorptionsmechanismen betrachtet. Im realen Material findet man meistens eine Überlagerung dieser Sorptionsmechanismen. In diesem Abschnitt werden allgemein die Eigenschaften und die mathematischen Gleichungen von Porenwechselwirkung und hysteretischen Sorptionskurvensystemen realer Materialien beschrieben. Auf dieser Grundlage kann dann in den folgenden Abschnitten die Parametrisierung erfolgen.

#### 5.1.1. Empirische Porenwechselwirkungsenergie

##### 5.1.1.1. Nichthysteretischer Fall

In der Realität liegt immer eine Überlagerung von unterschiedlichen Sorptionsmechanismen vor. Die Abbildung 122 zeigt für den nichthysteretischen Fall, wie sich die Porenwechselwirkungsenergie aus einer Überlagerung von (nichthysteretisch angenommener) Chemisorption, Mikroporenkondensation, Oberflächenadsorption und schliesslich Kapillarkondensation ergibt. In der Darstellung wurden vereinfacht getrennte Bereiche für die unterschiedlichen Sorptionsmechanismen angenommen. In Wirklichkeit können natürlich die steileren Bereiche der Oberflächenadsorptionskurve sich mit dem Feuchtebereich der Mikroporenkondensation überlappen; die steileren Bereiche der Kapillarkondensation überlappen mit der Oberflächenadsorption usw. Im Endeffekt erhält man jedoch aus den verschiedenen Sorptionsmechanismen eine resultierende Kurve für  $\Delta U_{pores,w\ell}(m_{w\ell})$ . Der Minimalwert der Porenwechselwirkungsenergie entspricht der Bindungsenergie des Wassers in der gesättigten Probe.

Im nichthysteretischen Fall muss darüber hinaus die Kurve immer flacher werden, d.h.<sup>110</sup>

$$d^2 (\Delta U_{\text{pores},w\ell}) / dm_{w\ell}^2 \geq 0 \quad (5.1)$$

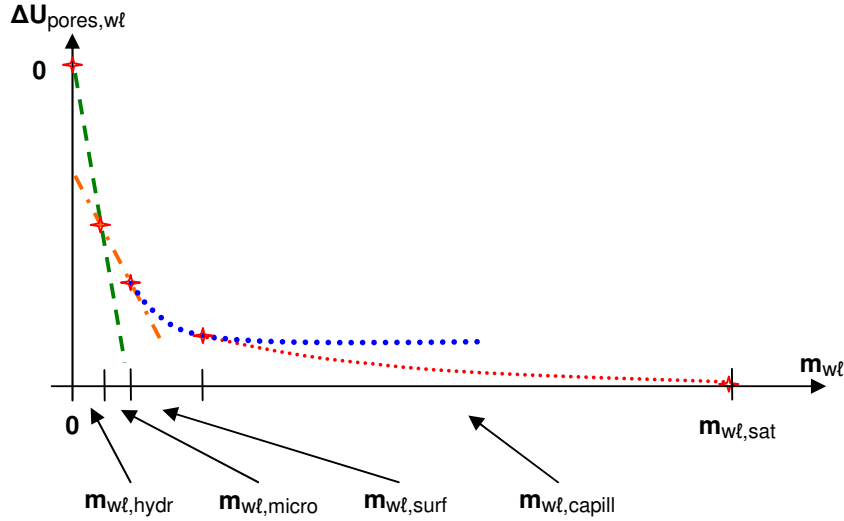


Abbildung 122. Zusammensetzung der Porenwechselwirkungsenergie von unterschiedlichen Sorptionsmechanismen: Nichthysteretische Chemisorption (hydr), Mikroporenkondensation (micro), Oberflächenadsorption (surf) und Kapillarkondensation (capill). Schematische Darstellung.

Dies ist auch in der Abbildung zu sehen. Über die in Abschnitt 3.3.1 hergeleitete Integralbeziehung:

$$\Delta u_{\text{pores},\ell}(m_{w\ell}) = M_m^{-1} \cdot \Delta U_{\text{pores},\ell} = \int_0^{m_{w\ell}} R_w \cdot T \cdot \ln(\varphi(m_{w\ell}')) \cdot dm_{w\ell}' \quad (5.2)$$

ist im nichthysteretischen Fall die Porenwechselwirkungsenergie auf allgemeine Weise mit der Sorptionsisotherme  $m_{w\ell}(\varphi)$  über eine Integralbeziehung verknüpft. Sie lässt sich daher aus der empirisch gemessenen Sorptionsisotherme berechnen.

### 5.1.1.2. Hysteretischer Fall

Im hysteretischen Fall ist die im vorigen Abschnitt dargestellte einfache Integralbeziehung nicht mehr anwendbar. Unter der Voraussetzung, dass das Modell unabhängiger elementarer Domänen

<sup>110</sup> Für den nichthysteretischen Fall muss allgemein gelten, dass das Kondensationspotential genau ein Minimum hat, was sichergestellt ist, wenn für alle Feuchtegehalte  $m_{w\ell}$  gilt (Callen, 1985, Kap.8), (Abschnitt 1.4, Fussnote 11):

$$\partial^2 \Phi_{TD,\ell}(T, p_g, \varphi, m_{w\ell}) / \partial m_{w\ell}^2 \geq 0$$

Für festes  $T, p_g, \varphi$  ergibt sich die einfache Formel für das Kondensationspotential (Abschnitt 2.4.3)

$$\Phi_{TD,\ell}(T, p_g, \varphi, m_{w\ell}) = \Delta U_{\text{pores},\ell} - R_w T \cdot \ln(\varphi) \cdot M_m \cdot m_{w\ell}$$

und man erhält für die Ableitung der Porenwechselwirkungsenergie:

$$d^2 (\Delta U_{\text{pores},w\ell}) / dm_{w\ell}^2 \geq 0$$

also die im Text angegebene Formel.

Gültigkeit hat, können jedoch auch dort Porenwechselwirkungsenergie und Kondensationspotential aus den empirischen Sorptionskurven hergeleitet werden. In Abschnitt 3.5.4 wurde bereits das thermodynamische Potential für den Fall mehrerer unabhängiger Wassergehalte in elementaren Domänengruppen  $(i, j)$  angegeben. Es ergab sich zu

$$\Phi_{TD,\ell} = \Phi_{TD,free,\ell}(\Delta m_{w\ell}) + \sum_{i,j} M_m \cdot u_{pores,\ell,ij}(\Delta m_{w\ell,ij}) \quad (5.3)$$

Das thermodynamische Potential der freien Flüssigkeit in seiner einfachsten Form am Referenzpunkt  $p_{g0}, T_0$  lautete (Abschnitt 2.4.3):

$$\Phi_{TD,free,\ell}(T_0, p_{g0}, \varphi, M_{w\ell}) = -R_w T_0 \cdot \ln(\varphi) \cdot M_{w\ell} \quad (5.4)$$

Für jede Domänengruppe ergibt sich eine Dreiecksfunktion (vgl. Abschnitt 3.5.2):

$$\begin{aligned} & i, j : \\ & \Delta u_{pores,w\ell}(m_{w\ell}) \\ & = \begin{cases} R_w T_0 \cdot \ln(\varphi_{1 \rightarrow 2}) \cdot (m_{w\ell} - m_{w\ell,1}); & m_{w\ell,1} < m_{w\ell} < m_{w\ell,12} \\ R_w T_0 \cdot \left( \ln(\varphi_{1 \rightarrow 2}) \cdot (m_{w\ell,12} - m_{w\ell,1}) + \ln(\varphi_{2 \rightarrow 1}) \cdot (m_{w\ell} - m_{w\ell,12}) \right); & m_{w\ell,12} < m_{w\ell} < m_{w\ell,2} \end{cases} \end{aligned} \quad (5.5)$$

Der Index  $i, j$  müsste an praktisch jede Grösse geschrieben werden und wurde weggelassen.  $m_{w\ell}$  ist der aktuelle Wassergehalt,  $m_{w\ell,1}$  und  $m_{w\ell,2}$  sind die Feuchtegehalte des niederfeuchten und des hochfeuchten Zustandes.  $\varphi_{1 \rightarrow 2}$  und  $\varphi_{2 \rightarrow 1}$  sind die Sprungstellen.  $m_{w\ell,12}$  gibt den Scheitelpunkt der Energiebarriere an. Er muss zwischen  $m_{w\ell,1}$  und  $m_{w\ell,2}$  liegen. Wie bereits in Abschnitt 3.5.2 dargestellt, ist  $m_{w\ell,12}$  aus den Gleichgewichts-Sorptionskurven der zeitunabhängigen Hysteresis nicht bestimmbar und wird willkürlich gesetzt auf

$$m_{w\ell,12} = (m_{w\ell,1} + m_{w\ell,2}) / 2 \quad (5.6)$$

Aus den gemessenen Sorptionskurven wird die Feuchteverteilungsfunktion  $f_{mw\ell,ij}$  parametrisiert (Abschnitt 4.2.4.2). Dann sind die Feuchtegehalte  $m_{w\ell,sat,ij}$  aller Domänengruppen  $(i, j)$  bekannt. Sie entsprechen dem hochfeuchten Zustand  $m_{w\ell,2}$ . Der niederfeuchte Zustand ist  $m_{w\ell,1} = 0$ .

Wie sich bei der konkreten Berechnung (Abschnitt 5.2) zeigen wird, lassen sich die einzelnen Domänengruppen  $(i, j)$  zu grösseren Gruppen zusammenfassen. Ist beispielsweise der gesamte Feuchtegehalt  $m_{w\ell,nohyst}$  in allen nichthysteretischen Gruppen mit  $\varphi_{1 \rightarrow 2} = \varphi_{2 \rightarrow 1}$  bekannt, dann ist auch der Feuchtegehalt jeder einzelnen Gruppe bekannt, weil diese sich immer nacheinander füllen, unabhängig von der Vorgeschichte; die mit den kleineren Luftfeuchten  $\varphi_{1 \rightarrow 2}$  und  $\varphi_{2 \rightarrow 1}$  zuerst. Wird auf diese Weise die nichthysteretische Porenwechselwirkungsenergie  $\Delta u_{pores,w\ell}(m_{w\ell,nohyst})$  ermittelt, dann wird der nichthysteretische Sonderfall (Abschnitt 5.1.1.1) korrekt reproduziert.

Die aus den gemessenen hysteretischen Sorptionskurven berechnete Porenwechselwirkungsenergie und das Kondensationspotential in Abhängigkeit von mehreren Feuchtegehalten ist auf der Titelseite dieser Arbeit wiedergegeben.

### 5.1.2. Potentiale der Sorptionskurven

Die Sorptionskurve ist eine Funktion, welche die Menge eines sorbierten Stoffes (z.B. Wasser, Stickstoff bei 77K) in Abhängigkeit von einem Sorptionspotential beschreibt. Dies ist ganz allgemein eine Funktion

$$N(\psi) \quad (5.7)$$

$N$  ist die sorbierte Stoffmenge und  $\psi$  das Sorptionspotential. Bei der Feuchtesorption wird die sorbierte Stoffmenge = Wassermenge  $N_{wl}$  entweder durch den massenbezogenen, den volumenbezogenen oder den gravimetrischen Feuchtegehalt ausgedrückt (Abschnitt 2.2.2.2). Bei Quellen und Schwinden des Materials ist der massenbezogene Feuchtegehalt  $m_{wl}$  die primäre Messgrösse und wird in dieser Arbeit einheitlich verwendet.

Beim Feuchtesorptionspotential  $\psi$  ist die Situation komplexer, v.a. wenn sowohl hygroskopischer als auch überhygroskopischer Bereich betrachtet werden. In der Literatur werden unterschiedliche Feuchtesorptionspotentiale verwendet. Die erhaltenen Sorptionskurven sehen dann strukturell anders aus, weil die Umrechnungen nichtlinear sind. Einige empirische Hysteresis-Modelle sind von der Wahl des Feuchtesorptionspotentials abhängig. Daher seien nachfolgend die Definitionen der Feuchtesorptionspotentiale und ihre Eigenschaften zusammengestellt.

Am bekanntesten ist natürlich die relative Luftfeuchte  $\varphi$ . Alternativ kann auch der Wasserdampfdruck (also die absolute Luftfeuchte) verwendet werden:

$$p_{wg} = \varphi \cdot p_{sat,wg}(T) \quad (5.8)$$

Der Kapillardruck ist definiert als Differenz zwischen dem Druck innerhalb der Flüssigkeit im Porensystem (ohne ihre Oberflächen) und dem Umgebungsdruck (Abschnitt 2.2.2.4):

$$p_c \equiv p_{free,\ell} - p_g \quad (5.9)$$

Zu der relativen Luftfeuchte steht der Kapillardruck in Beziehung über die Kelvin-Gleichung (Abschnitt 3.1.2.1):

$$p_c = \rho_{wl} \cdot R_w \cdot T \cdot \ln(\varphi) \quad (5.10)$$

mit der Wasserdichte  $\rho_{wl} = 1000 \text{ kg/m}^3$  und der Gaskonstante von Wasser  $R_w = 461.25 \text{ J/kgK}$ . Zur Porenwechselwirkungsenergie besteht die Relation (Abschnitt 2.2.2.4):

$$p_c = \partial \Delta U_{pores,\ell} / \partial V_\ell \quad (5.11)$$

Bei hydrophilen Materialien wird die Feuchte in das Material hineingesogen, die Porenwechselwirkungsenergie ist negativ und der Kapillardruck auch. Es kann eine positive „Saugspannung“ definiert werden, gemäss

$$p_{suc} \equiv -p_c = p_g - p_{free,\ell} \quad (5.12)$$

Da der Kapillardruck über viele Grössenordnungen variiert, ist die Verwendung des logarithmischen Kapillardrucks, sinnvoll, in der Literatur allgemein definiert durch

$$pC = \log_{10}(p_{suc} [Pa]) = \log_{10}(-p_c [Pa]) \quad (5.13)$$

Für die Einheit des Druckes (von der man ja keinen Logarithmus bilden kann) wird die SI-Einheit Pascal angenommen.

Wenn der Druck über eine hängende Wassersäule an die Probe angelegt wird, dann ist die „Steighöhe“  $h$  die dem Druck entsprechende der Wassersäule (engl. „Pressure Head“).<sup>111</sup> Diese steht über die hydrostatische Druckgleichung zum Kapillardruck  $p_c$  in der Beziehung

$$-p_c = \rho_{wl} \cdot g \cdot h \quad (5.14)$$

<sup>111</sup> Die Bezeichnung „pressure head“ findet sich in der ganzen englischen Literatur. Es ist dem Autor bis heute nicht klar, warum stattdessen nicht „pressure height“ verwendet wird...

$g$  ist dabei die Erdbeschleunigung ( $9.81 \text{ m/s}^2$ ) und  $w\ell$  wieder die Wasserdichte ( $1000 \text{ kg/m}^3$ ). Bei ungesättigten hydrophilen Materialien ist  $h$  positiv, genau wie  $p_{suc}$ . (Natürlich gibt es auch Autoren, die  $h$  mit umgekehrtem Vorzeichen definieren.) Unter Verwendung konkreter Einheiten erhält man

$$\begin{aligned} h &= p_{suc} / (\rho_{w\ell} \cdot g) \\ h [cm] &= 100 \cdot h [m] = 100 \cdot p_{suc} [Pa] / 1000 / 9.81 \\ |p_{suc} [Pa]| &= 100 \cdot p_{suc} [hPa] \\ &\approx p_{suc} [hPa] \end{aligned} \quad (5.15)$$

und somit die Merkregel: 1 hPa (Hektopascal) Saugspannung = 1 cm Steighöhe.<sup>112</sup> Manchmal werden auch kPa angegeben, trivialerweise ergibt sich dann:

$$h [cm] \approx p_{suc} [hPa] = 10 \cdot p_{suc} [kPa] \quad (5.16)$$

und es ist 1 kPa Saugspannung = 10 cm Wassersäule. Auch bei der Steighöhe ist es wieder sinnvoll, den Logarithmus zu bilden. Oftmals wird hier die Grösse verwendet:

$$\log h \equiv \log_{10} (h [cm]) \quad (5.17)$$

Schliesslich wird bei physikalischer Modellierung oft der maximal gefüllte Porenradius  $r$  nach dem Kapillarkondensationsmodell als Feuchtepotential verwendet (Abschnitt 3.1.2.3), in Form des einfachen Kelvin-Radius (Randwinkel  $\gamma = 0$ , Sorptionsschichtdicke  $t(\varphi) = 0$ , Zylinderpore):

$$r = \frac{2 \cdot \sigma_{\ell g}}{-p_c} = - \frac{2 \cdot \sigma_{\ell g}}{\rho_{w\ell} \cdot R_w \cdot T \cdot \ln(\varphi)} \quad (5.18)$$

Wasserdichte und Gaskonstante sind oben angegeben; die Oberflächenspannung  $\sigma_{\ell g}$  beträgt ca.  $73 \times 10^{-3} \text{ J/kg}$ . Dadurch, dass der Kapillardruck im Nenner steht, ergibt sich bei der Bildung des Logarithmus gegenüber  $\log h$  bzw.  $p_c$  ein Vorzeichenwechsel. Der Porenradius wird normalerweise auf die SI-Einheit normiert, d.h.

$$\log r \equiv \log_{10} (r [m]) \quad (5.19)$$

Es gibt also eine feste Umrechnungsbeziehung zwischen dem Porenradius und den anderen Feuchtesorptionspotentialen und man hat eine grössenordnungsmässig realistische Vorstellung von den Porenradien, welche an der Sorption beteiligt sind. Ob die einfache Näherung den „wahren“ Porenradius liefert, ist gar nicht so entscheidend, weil im Unterschied zu relativer Luftfeuchte, Kapillardruck oder Steighöhe der Porenradius nicht als empirische Grösse bei der Messung von Sorptionskurven verwendet wird.

Zusammengefasst, die Menge der üblicherweise verwendeten allgemeinen Feuchtesorptionspotentiale lautet

$$\psi \equiv \{\varphi, p_{wg}, p_c, p_{suc}, pC, h, \log h, r, \log r\} \quad (5.20)$$

Es ist davon abzuraten, wie von vielen Autoren gemacht, den Wertebereich allgemeiner Feuchtesorptionspotentiale mit  $\psi_{min}$  und  $\psi_{max}$  anzugeben. Stattdessen sollte man der Eindeutigkeit halber lieber  $\psi_0$  oder  $\psi_{dry}$  und  $\psi_{sat}$  verwenden, aus folgendem Grund:

<sup>112</sup> Man kann die Merkregel wie folgt mit der anderen bekannten Merkregel validieren:

$$h = 10 \text{ m} = 1000 \text{ cm} \rightarrow p_{suc} = 100 \text{ kPa} = 105 \text{ Pa} = 1 \text{ bar} \approx 1 \text{ atm}$$

Zehn Meter Steighöhe entsprechen 1 Bar und dem Atmosphärendruck.

- Bei Auftragung über  $\varphi, p_c, r$  und  $\log r$  liegt beim Minimalwert auf der x-Achse der Feuchtegehalt Null und beim Maximalwert der Sättigungsfeuchtegehalt  $m_{wl,sat}$ . Die Sorptionskurve ist also monoton steigend.
- Bei Auftragung über den Variablen  $p_{suc}, h, pC$  und  $\log h$  liegt beim Minimalwert auf der x-Achse der Sättigungsfeuchtegehalt und beim Maximalwert auf der x-Achse der Feuchtegehalt Null. Die Sorptionskurve ist also monoton fallend. (Natürlich kann man alternativ über  $h, -pC$  usw. auftragen...)

Das Aussehen der Sorptionskurven wird auch ansonsten durch die Wahl des Feuchtesorptionspotentials beeinflusst. Die unterschiedlichen Auftragungen haben die folgenden Vorzüge und Nachteile:

- Relative Luftfeuchte, Dampfdruck: Gute Auflösung des Systemverhaltens im hygroscopischen Bereich. Experimentell verwendetes Feuchtesorptionspotential im hygroscopischen Bereich.<sup>113</sup> Bei der Angabe von Klimabedingungen (Wetter, Raumklima) ist die relative Luftfeuchte die allgemein vertraute Grösse. Es ergibt sich jedoch das Problem, dass der überhygroscopische Bereich so sehr gestaucht ist, dass man dort keine Details mehr erkennt.
- Kapillardruck, Steighöhe: Bessere Auflösung des Systemverhaltens im überhygroscopischen Bereich. Bei Messungen mit Druckplattenapparatur und hängender Wassersäule sind es die experimentell verwendeten Feuchtesorptionspotentiale. Als Problem ergibt sich, dass im hygroscopischen Bereich bei einer relativen Luftfeuchte nahe 0% RH Kapillardruck und Steighöhe gegen  $+/- \infty$  gehen. Der hygroscopische Bereich ist bei dieser Darstellung also überdehnt.
- Der Porenradius als Feuchtepotential ist natürlich für die Modellentwicklung besonders interessant. Die Auftragung erfolgt am sinnvollsten logarithmisch, da der Radius prinzipiell über sieben Grössenordnungen ( $10^7$ ) variiert, nämlich von 0.25 nm (Wassermoleküldurchmesser, Abschnitt 3.1.3.1) bis zu 2 mm (Gropore, in welcher das Wasser frei abläuft, Abschnitt 3.1.1).
- Die Auftragung über den logarithmischen Grössen  $pC, \log h, \log r$  sind alle drei gleich;  $\log h$  und  $pC$  sind (je nach gewählter Längen- bzw. Druckeinheit) um eine Konstante verschoben; bei  $\log r$  findet noch eine Vorzeichenumkehr statt. Die logarithmischen Grössen sind die besten Feuchtepotentiale: Das Verhalten des Systems ist im hygroscopischen und im überhygroscopischen Bereich insgesamt gut aufgelöst. Der hygroscopische Bereich ist vergleichsweise etwas kleiner. Der Wertebereich ist überschaubar und liegt auf alle Fälle zwischen 0 und 10, bei  $\log r$  zwischen  $-10$  und 0. Leider können positive Kapillardrucke  $p_c > 0$  (Übersättigungen oder Drücke bei welchen Wasser in das Material hineingepresst wird) nicht dargestellt werden, da dann das Argument des Logarithmus negativ wird.

Für die Hysteresis-Modelle ist eine wichtige Besonderheit zu beachten, bei welcher sich der Porenradius  $r$  bzw.  $\log r$  von den übrigen Feuchtesorptionspotentialen unterscheidet: Bei elementaren hysteretischen Domänen (Abschnitt 3.5) benötigt man mindestens zwei Potentiale für Adsorption ( $\psi_{12}$ ) und Desorption ( $\psi_{21}$ ). Da das Befeuchtungspotential stets grösser ist, als das Trocknungspotential, ergibt sich ein dreieckiger Wertebereich, in welchem sich die Domänen befinden, das sogenannte Neel-Diagramm (Neel, 1942). Siehe die nachfolgende Abbildung. Bei Verwendung des Porenradius kann man sich eine hysteretische Pore im Tintenflaschenmodell vorstellen. Im Hysteresis-Fall ist der Radius der Zugangspore kleiner als der Radius der eigentlichen Pore. Es kann auch ein nichthysteretischer Fall auftreten, bei welchem der Radius der Zugangspore grösser ist, als der eigentliche Porenradius. Daher ergibt sich ein *quadratischer* Wertebereich der Porenradien  $(\rho, r)$ , in welchem sich die Domänen = Tintenflaschenporen befinden (Mualem, 1974). Die nichthysteretischen Poren liegen bei Neel auf einer Diagonalen, bei Mualem liegen sie in der oberen linken Ecke des Wertebereiches (siehe Abbildung unten). Wenn hypothetische Grössenverteilungen

<sup>113</sup> Eine maximale hygroscopische Feuchte von  $\varphi_{hyg} = 92\%$  RH entspricht einem enormen Druck von  $p_c = 110$  Bar und einer Steighöhe von  $h = 1100$  m. Eine Feuchte von  $\varphi_{hyg} = 98\%$  RH entspricht immer noch 27 Bar bzw. 270 m Wassersäule.

von Tintenflaschenporen betrachtet werden, insbesondere Ähnlichkeitshypothesen (Abschnitt 5.1.6), dann muss das Mualem-Diagramm verwendet werden. Bei empirischen Systemen muss das Neel-Diagramm verwendet werden. Die beiden Darstellungen sind nicht äquivalent; aus der porengrößenabhängigen Feuchteverteilung  $f_{mw\ell}(r, \rho)$  eines Hysterisis-Modells kann eine experimentelle Feuchteverteilung  $f_{mw\ell}(\psi_{12}, \psi_{21})$  bezüglich anderer Feuchtesorptionspotentiale ( $\varphi, p_c, h$ ) berechnet werden, aber nicht umgekehrt: Nichthysteretische Poren auf der Diagonale des Neel-Diagramms mit unterschiedlichen Grössen der Zugangsporen ( $r > \rho$ ) sind bezüglich ihres Feuchtesorptionsverhaltens nicht unterscheidbar.

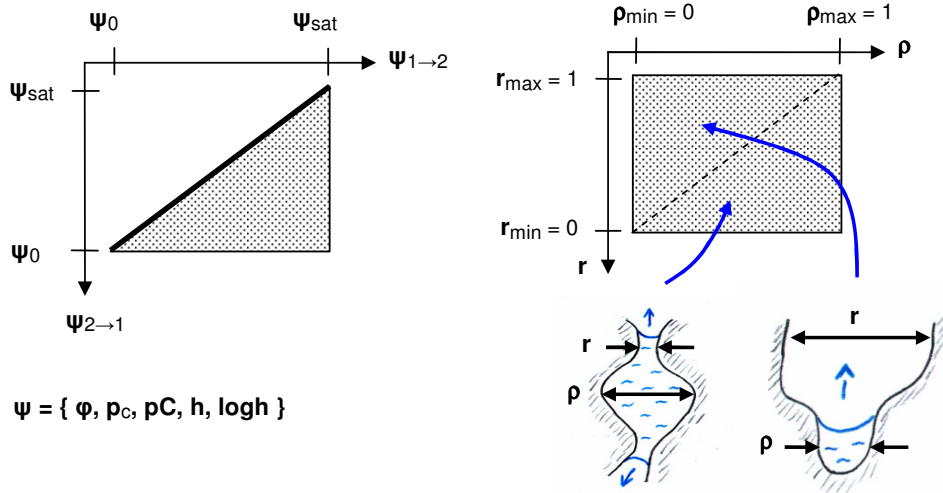


Abbildung 123. Argumentbereich der Feuchteverteilungsfunktion  $f_{mw\ell}$ . Links: Allgemeine Feuchtesorptionspotentiale nach Neel (1942). Rechts: Normierte Porenradien nach Mualem (1974).

### 5.1.3. Einteilung der Sorptionskurven

Je nachdem, welche der in Kapitel 3 beschriebenen Sorptionsmechanismen dominieren, ergibt sich ein unterschiedliches Aussehen der Sorptionskurven. Die klassische Einteilung der Sorptionsisothermen erfolgte durch Sing et al. (1985). Sie ist in Abbildung 124 dargestellt. Bei Gregg und Sing werden unterschiedliche Sorbate untersucht; meistens ist es Stickstoff bei 77K oder auch Wasser. Auf der x-Achse ist der relative Druck als Sorptionspotential aufgetragen, im Fall der Feuchtesorption also die relative Luftfeuchte. Die Formen der Sorptionskurven ergeben sich aus allgemeinen physikalischen Materialeigenschaften (siehe die Unterschrift zur Abbildung).

Im Falle der hier untersuchten festen Materialien (Kapitel 4) liegt kein unbegrenztes Quellvermögen vor, d.h. alle Materialien erreichen irgendwann die Sättigung.<sup>114</sup> Rein mikroporöse Materialien (Aktivkohle, Zeolithe etc.) liegen hier nicht vor. Stattdessen haben die untersuchten Materialien alle einen grösseren Makroporenanteil ( $d > 50$  nm, vgl. Abschnitt 3.1.1). Die Sättigung wird dann erst im überhygroskopischen Bereich sichtbar. Die Porenoberflächen sind bei den untersuchten Materialien entweder Silikate, Aluminosilikate, CSH oder (bei Holz) Zellulose und Hemizellulose. Wie ausführlich in Abschnitt 3.6 und Anhang A.1.11 dargestellt wurde, sind diese Oberflächen

<sup>114</sup> Sing et al. (1985, S.613 und Fussnote j) beschreiben, dass die Typen H3 und H4 (also die Kurven ohne Sättigung) den „Aggregaten“ zuzurechnen sind, bei welchen die Mikropartikel nicht fest miteinander verbunden sind. Die Typen H1 und H2 sind dagegen den „Agglomeraten“ zuzurechnen, d.h. fest miteinander verbundenen Teilchen. Andererseits schreiben Sing et al. (S.612), dass die Typen II und III nichtporösen oder makroporösen Materialien zugerechnet werden können. Bei makroporösen Materialien kommt es nicht zu einer Sättigung, weil der steile Anstieg der Sorptionsisotherme am Ende auf Kondensation in den grossen Poren zurückgeführt werden kann.



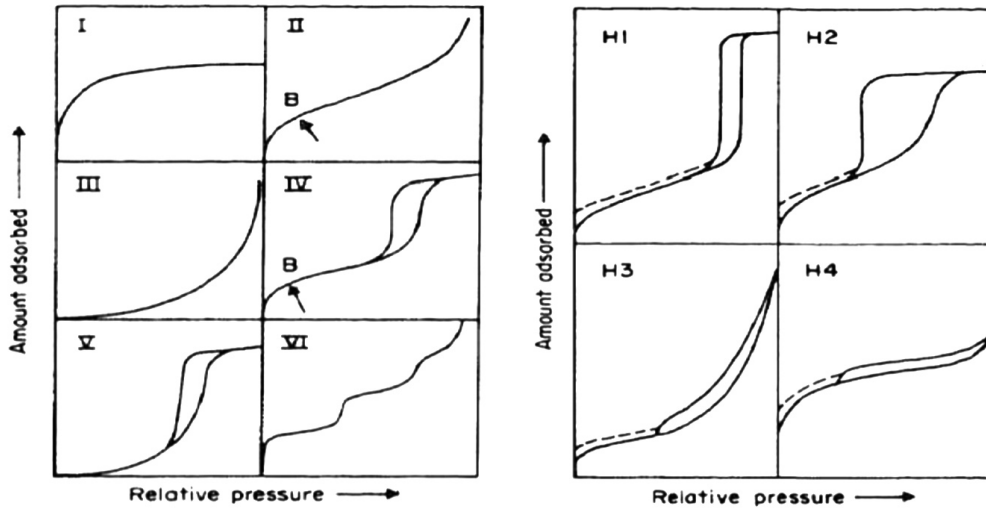


Abbildung 124. Klassifikationsschema von Sorptionsisothermen nach Sing. Originalillustration aus Sing et al. (1985, Fig.2 und 3). Dargestellt ist jeweils die sorbierte Menge (entsprechend dem Feuchtegehalt) über dem relativen Druck  $p/p_{sat}$  (entsprechend der relativen Luftfeuchte). Die Einteilung der Sorptionsisothermen ist nach Sing et al. wie folgt. Links: Allgemeine Sorptionsisothermen. I: ein mikroporöses Material ohne Hysterese, II: ein hydrophiles nichtporöses oder makroporöses Material, III: ein hydrophobes nichtporöses oder makroporöses Material, IV: ein hydrophiles mesoporöses Material mit Hysterese, V: ein hydrophobes mesoporöses Material mit Hysterese. VI: Sonderfall: Sorption einzelner Schichten. Rechts: Spezielle hysteretische Sorptionsisothermen. H1: Wie Typ IV, mit schmaler Porengrößenverteilung und geringem Netzwerkeffekt. H2: Wie Typ IV, mit ausgeprägtem Netzwerkeffekt. H3: Wie Typ II mit Hysterese; Hydrophile Materialien mit quellfähigen Spaltporen. H4: Wie Typ I mit Hysterese; mikroporöses Material mit Spaltporen. Die gestrichelten Linien deuten eine Hysterese an, welche bis zum relativen Druck 0 heruntergeht, aufgrund von nicht-inerten Poren oder irreversiblen chemischen Prozessen (entsprechend Hydratation/Dehydratation).

hydrophil. Ansonsten liegen noch Salze bzw. Ionenkristalle vor (Gips, Portlandit, Kalkstein), welche ebenfalls hydrophil sind. Einzige Ausnahmen sind möglicherweise der Gipskarton aufgrund seiner Imprägnierung sowie im Holz die Komponente Lignin.

Somit ist bei den hier untersuchten porösen Materialien letztlich der Typ IV (variierend zwischen den Extremfällen H1 und H2) zu erwarten.

Betrachtet man nur den hygroskopischen Bereich, dann kommt es noch nicht zur Sättigung. Der Netzwerkeffekt, welcher zu einer besonders starken Hysterese führt, tritt bei niedriger Feuchte ebenfalls nicht auf. Man erhält nichthysteretisch den Typ II (die bekannte „sigmoide“ Kurve) oder hysteretisch den Typ H3.

#### 5.1.4. Nichthysteretische Sorptionskurven

Die Abbildung 125 zeigt noch einmal grob schematisch für den nichthysteretischen Fall bei festen, porösen, hydrophilen Materialien das Feuchtesorptionsverhalten. Die Sorptionsmechanismen, welche bestimmten Feuchtepotentialen entsprechen, wurden bereits in Abschnitt 4.2.5.1 dargestellt. Bei niedrigen Luftfeuchten  $< 35\%$  RH kommt es zu einem steileren Anstieg aufgrund diverser Feuchtesorptionsmechanismen (Chemisorption, Mikroporenkondensation, Oberflächensorption usw.) Bei grösserer Feuchte dominiert die Kapillarkondensation. Mit grösser werdenden Porenradius nimmt natürlich das die Feuchte speichernde Volumen der einzelnen Poren zu. Gleichzeitig nimmt in der Regel die Zahl der Poren ab. Insgesamt scheint jedoch bei den meisten Materialien das

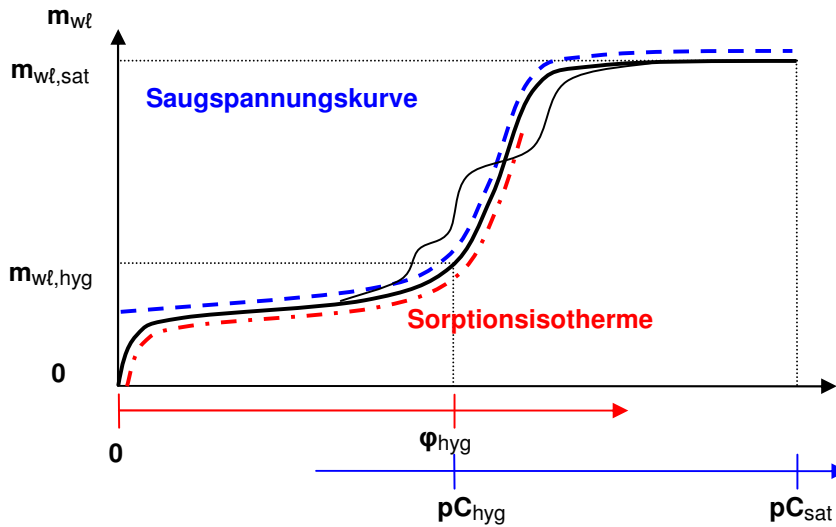


Abbildung 125. Sorptionsisotherme und Saugspannungskurve nach Grunewald (1997, S.110), geringfügig erweitert. Aufgetragen ist der Feuchtegehalt in kg/kg über unterschiedlichen Feuchtepotentialen  $\psi$  (relative Luftfeuchte, Kapillardruck). Dicke durchgezogene Linie: Sorptionskurve (gesamter Feuchtebereich). Dünne durchgezogene Linie: Stufenförmige Sorptionskurve bei ungleichmässiger Porengrössenverteilung. Gestrichelte Linie: Saugspannungskurve. Strich-Punkt-Linie: Sorptionsisotherme.

Feuchtespeichervermögen sowohl in der Form  $dm_{wl}/d\varphi$  als auch in den Formen  $dm_{wl}/d\log r$  und  $dm_{wl}/dpC$  mit zunehmendem Porenradius bzw. zunehmender relativer Luftfeuchte zuzunehmen, daher sind die Sorptionskurven  $m_{wl}(\varphi)$ ,  $m_{wl}(\log r)$ ,  $m_{wl}(pC)$  bei kleinen Feuchten relativ flach und verlaufen bei grösseren Feuchtepotentialen immer steiler. Der horizontale Sättigungsbereich ist bei einem logarithmischen Feuchtepotential (z.B.  $\log r$ ) am besten zu sehen. Bei Verwendung der relativen Luftfeuchte ist der überhygroskopische Bereich zu sehr gestaucht. Oft hat ein Material einige charakteristische Porengrössen, dann sind auf der Sorptionskurve Stufen (steile Anstiege) der Feuchte  $m_w$  zu erkennen bei den Feuchtepotentialen, die diesen Porengrössen entsprechen.

Die Sorptionskurve im unterhygroskopischen Bereich ( $\varphi < \varphi_{hyg}$ ) wird normalerweise „Sorptionsisotherme“ genannt, im überhygroskopischen Bereich ( $\varphi > \varphi_{hyg}$ ) spricht man von der „Saugspannungskurve“. (Der Name stammt von der Saugspannung als typischem Feuchtesorptionspotential im überhygroskopischen Bereich.) Wie man der Abbildung entnimmt, ergibt sich für beide Kurven grob ein sigmoider Verlauf, jedoch gilt

- Die Sorptionsisotherme verläuft in der Form eines *umgedrehten* „S“ (anfangs steil, dann flacher, schliesslich wieder steil)
- Die Saugspannungskurve verläuft in der Form eines „S“ (anfangs flach, dann steil, schliesslich wieder flach)

Modelle zur Feuchtesorption in der Bauphysik beschreiben in der Regel Sorptionsisothermen. Modelle zur Feuchtesorption in der Bodenphysik liegen im Bereich höherer Feuchte und beschreiben in der Regel Saugspannungskurven. Neuere Modelle zur Beschreibung des gesamten Feuchtebereiches verwenden mehrmodale Funktionen, um das Verhalten der gesamten Kurve und ggf. auch Stufen bei ungleichförmiger Porengrössenverteilung zu beschreiben.

Es gibt eine sehr grosse Zahl von Modellen unterschiedlicher Autoren zur Vorhersage oder Beschreibung der Form der Sorptionskurven. Nach Skaar (1988, S.86) wurden in einem Literaturreview alleine für Holz 77 unterschiedliche Modelle gefunden. Die Modelle können eine rein

empirische Form haben oder auf einer physikalischen Herleitung beruhen, welche natürlich von den angenommenen Sorptionsmechanismen abhängt (siehe Kapitel 3). In Anhang A.3.1 wird eine kleine Auswahl von Modellen beschrieben, einschliesslich der Gleichungen, welche nachfolgend zur Anpassung an die Messung verwendet wird. Es werden alle Modelltypen berücksichtigt: Sorptionsisothermen, Saugspannungskurven und Sorptionskurven für den gesamten Feuchtebereich.

### 5.1.5. Hysteretische Sorptionskurvensysteme

#### 5.1.5.1. Hauptkurven: Adsorption und Desorption

Bei der Hysterese ergeben sich nicht eine einzige Sorptionskurve, sondern je nach Vorgeschichte der Befeuchtung und Trocknung ein ganzes Sorptionskurvensystem. Dabei ist der qualitative Verlauf der einzelnen Kurven so wie bei den zuvor (Abschnitt 5.1.4) betrachteten nichthysteretischen Kurven. Die Grafik 126 zeigt im Detail, welche unterschiedlichen Kurven sich für die Hauptkurven: Adsorption und Desorption im gesamten Feuchtebereich ergeben. Die Adsorption

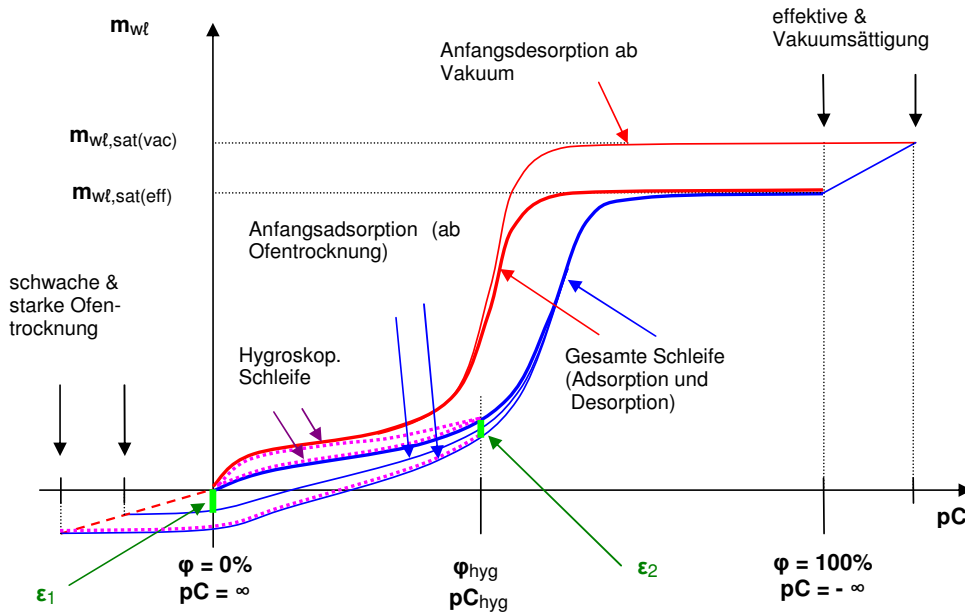


Abbildung 126. Schematische Darstellung von Adsorptions- und Desorptionskurven bei hysteretischer Feuchtesorption im hygroskopischen und überhygroskopischen Feuchtebereich. Aufgetragen ist der Feuchtegehalt (in kg/kg) über einem Feuchtepotential (z.B. relative Luftfeuchte). Die x-Achse wurde hypothetisch verlängert, und zwar in den trockenen Bereich (Ofentrocknung) und in den feuchten Bereich (Vakuumsättigung). Gepunktete Linien: Hygroskopische Sorptionskurven. Durchgezogene Linien: Hygroskopische und überhygroskopische Sorptionskurven.

kann von einem stark oder schwach ofentrockneten Zustand aus starten oder einfach von einem Zustand mit relativer Luftfeuchte 0% RH. (Genauer, siehe Abschnitt 3.4.3.)

Die Desorption kann vom Zustand der „effektiven Sättigung“ aus starten (Probe wird über einen längeren Zeitraum im Wasser gelagert) oder vom Zustand der „Vakuumsättigung“ (eingeschlossene Luft wird durch Anlegen eines Vakuums aus der Probe entfernt).

Für die allgemeine Charakterisierung des Feuchtespeicherverhaltens nahe einer typischen Temperatur von 20°C sollte am besten die geschlossene gesamte Schleife (hygroskopisch und überhygroskopisch) aus Adsorption ab 0% RH und Desorption ab effektiver Sättigung verwendet werden (dick gezeichnet). Wird nur der hygroskopische Bereich betrachtet, so ist die geschlossene hygroskopische Schleife aus Adsorption ab 0% RH und Desorption ab  $\varphi_{hyg}$  (z.B. 92% RH) zu verwenden. Die hygroskopische Schleife muss sich nach dem Modell unabhängiger elementarer Domänen innerhalb der gesamten Schleife befinden (Abschnitt 5.1.5.2).

Natürlich kann man Vereinfachungen machen, z.B. kann man die Adsorption ab schwacher Ofentrocknung mit der Adsorption ab 0% RH identifizieren. Dann wird der Parameter  $\varepsilon_1$  in der Abbildung Null. Etwas genauer wird es, wenn man annimmt, dass bei der höheren Feuchte  $\varphi_{hyg}$  die Probe bereits so weit befeuchtet wurde, dass der Effekt der Trocknung neutralisiert wurde. Dann kann man annehmen, dass die Kurven im Punkt  $\varphi_{hyg}$  zusammenfallen und der Parameter  $\varepsilon_2$  in der Abbildung wird Null.

In Kapitel 4 wurde ausführlich dargestellt, wie man unter Annahme des Modells unabhängiger elementarer Domänen aus der Adsorption ab Ofentrocknung die Adsorption ab 0% RH berechnen kann. Allgemein kann man unter Zuhilfenahme von Hysteresis-Modellen fehlende Sorptionskurven ermitteln. Dies wird unten in Abschnitt 5.1.6 dargestellt.

### 5.1.5.2. Zwischenkurven

Neben den soeben diskutierten Hauptkurven bzw. Hauptschleifen aus Adsorption und Desorption (hygroskopisch und gesamter Feuchtebereich) gibt es noch die Zwischenkurven („scanning curves“), welche von der Adsorption bzw. der Desorption abzweigen. Durchläuft man z.B. bei wachsendem Feuchtepotential eine Adsorption, bricht diese dann ab und lässt das Feuchtepotential wieder kleiner werden, so ergibt sich eine Desorption, welche von der Adsorption abzweigt, auch „primäre Desorption“ genannt. Auf ähnliche Weise kann man eine „primäre Adsorption“ erhalten, welche von der Desorption abzweigt. Von den primären Zwischenkurven wiederum zweigen sekundäre Zwischenkurven ab. Die nachfolgenden Abbildungen zeigen das Aussehen von typischen primären Zwischenkurven. Im Domänenmodell hängt nach Everett et al. (1952, 1954a) das allgemeine Verhalten der Zwischenkurven von der Hysterese der Domänen, also der Differenz  $t$  zwischen Befeuchtungs- und Trocknungspotential ab:

$$t = \varphi_{12} - \varphi_{21} \quad (5.21)$$

Das obere Diagramm zeigt ein typisches Verhalten, bei welchem der Parameter  $t$  für unterschiedliche Domänen schwach bis mittel variiert. Dann schmiegen sich die primären Kurven an die Hauptkurve an, in welche sie einmünden (Everett et al., 1954a, S.191, Theorem 1). Das Diagramm unten links zeigt den Extremfall, dass der Parameter  $t$  bei allen Domänen weitgehend identisch ist. Dann sind Adsorption und Desorption parallelverschoben und die Zwischenkurven verlaufen flach (Everett et al., 1952, Fig.5). Das Diagramm unten rechts zeigt den Extremfall, dass der Parameter  $t$  sehr stark variiert. Dann sind auch Domänen mit sehr starker Hysterese vorhanden und die primären Kurven münden nur sehr langsam in die Hauptkurve ein (Everett et al., 1954a, Theorem 2). Weitere wesentliche Eigenschaften der Zwischenkurven sind: Die Steigungen aller Zwischenkurven sind stets flacher als die zugehörigen Hauptkurven (Everett et al., 1954a, Theorem 3). Z.B. verlaufen die primären Desorptionskurven für alle relativen Feuchten  $\varphi$  flacher als die Hauptdesorption:

$$\frac{dm_{wl,prim\_des}(\varphi)}{d\varphi} < \frac{dm_{wl,des}(\varphi)}{d\varphi} \quad \forall \varphi \quad (5.22)$$

Daraus folgt auch, dass die Zwischenkurven stets innerhalb der Schleife aus Adsorption und Desorption liegen müssen, wenn sie in diese einmünden sollen. Schliesslich gilt noch allgemein:

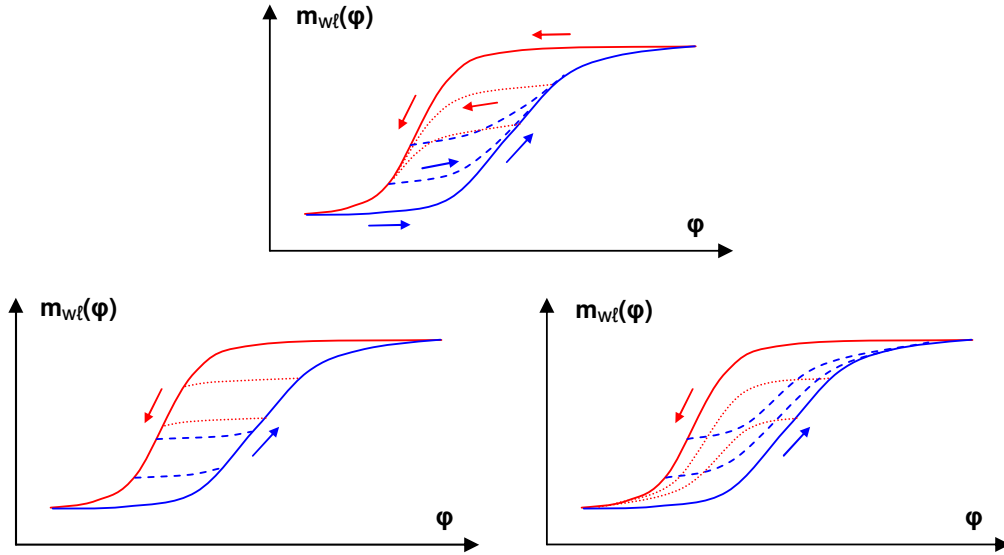


Abbildung 127. Sorptionskurvensysteme mit regulären Zwischenkurven. Hauptadsorption, Hauptdesorption: Durchgezogene Linien. Primäre Adsorption: gestrichelt, primäre Desorption: gepunktet. Unten links: Flache Zwischenkurven (schnelles Einmünden der Zwischenkurven in die Hauptkurve). Unten rechts: Langsames Einmünden der Zwischenkurven in die Hauptkurve. Oben Mitte: Übergangszustand (moderates Einmünden der Zwischenkurven in die Hauptkurve).

Wenn man zwischen zwei festen Werten des Feuchtesorptionspotentials hin- und herfährt, in der Form:

$$\varphi_1 \rightarrow \varphi_2 \rightarrow \varphi_1 \rightarrow \varphi_2 \rightarrow \varphi_1 \rightarrow \dots \quad (5.23)$$

dann durchläuft die Sorptionskurve  $m_{wt}(\varphi)$  eine feste Schleife innerhalb der Hauptschleife (Everett et al., 1954a, Theorem 4). Es befüllen und entleeren sich dann immer die gleichen Domänen, deren Befüllungsfeuchte  $\varphi_{12}$  und Entleerungsfeuchte  $\varphi_{21}$  im Intervall  $[\varphi_1 \dots \varphi_2]$  liegen.

Es ist vom Intervall des Feuchtesorptionspotentials abhängig, welche Schleife aus Adsorption und Desorption man als Hauptschleife auffasst. Wird der gesamte Feuchtebereich (hygroskopisch und überhygroskopisch) zwischen 0% RH und 100% RH betrachtet, dann gehört dazu eine entsprechende gesamte Schleife aus Hauptadsorption und Hauptdesorption. Die Desorption ab 92% RH ist dann lediglich eine primäre Desorption, welche von der Hauptadsorption abzweigt. Betrachtet man hingegen nur den hygroskopischen Feuchtebereich zwischen 0% RH und 92% RH, dann ist die hygroskopische Schleife die Hauptschleife und alle Zwischenkurven liegen innerhalb dieser Schleife. Im Endeffekt ergibt sich ein hygroskopisches Sorptionskurvensystem, welches innerhalb des gesamten Sorptionskurvensystems liegt (siehe nochmals Abbildung 127).

Die bisher beschriebenen Eigenschaften des Sorptionskurvensystems entsprechen dem Modell der unabhängigen elementaren Domänen und sollen als „reguläres Verhalten“ bezeichnet werden. Die Abbildung 128 soll demgegenüber einige Grundtypen von irregulären Sorptionskurvensystemen vorstellen, welche nicht dem Modell unabhängiger Domänen entsprechen. Die beiden oberen Diagramme zeigen Systeme, bei welchen die primäre Desorption regulär zwischen Hauptadsorption und Hauptdesorption liegt. Bei näherem Hinsehen erkennt man jedoch, dass es Bereiche gibt, in welchen die primäre Desorption steiler abfällt, als die Hauptdesorption. Die Hauptdesorption bleibt über einen weiten Bereich konstant und fällt erst bei kleiner relativer Feuchte ab. Die primäre

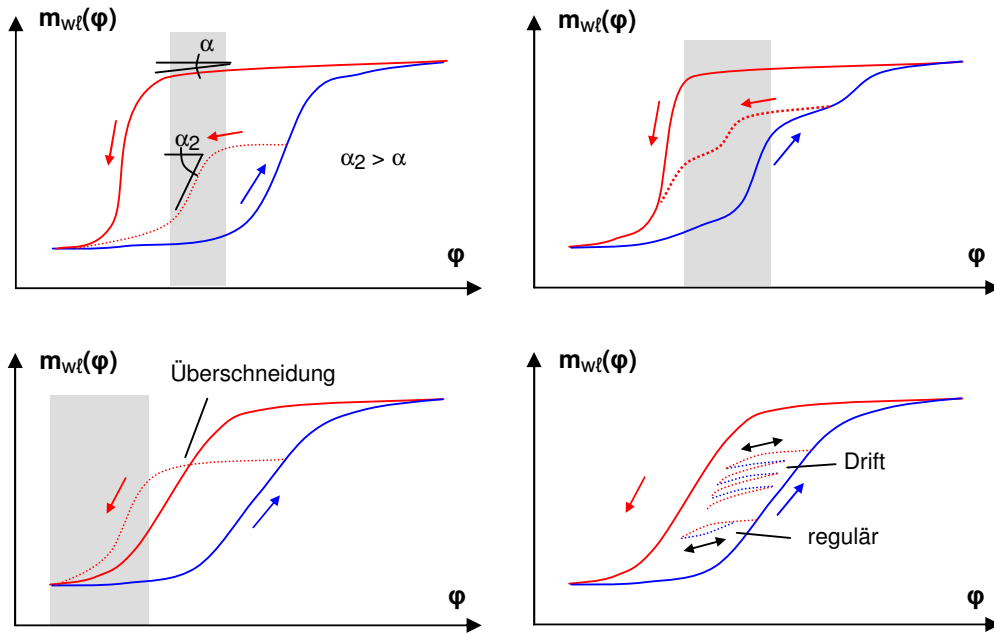


Abbildung 128. Irreguläre Sorptionskurvensysteme. Dargestellt sind jeweils Hauptadsorption, Hauptdesorption (durchgezogene Linien) und eine primäre Desorption (gepunktete Linie). Oben links und rechts: Die primäre Desorption verläuft in einigen Bereichen (schattiert) steiler als die Desorptionskurve. Unten links: Die primäre Desorption schneidet die Desorptionskurve. Unten rechts: Drift bei den Zwischenkurven (zum Vergleich ist auch reguläres Verhalten dargestellt).

Desorption fällt hingegen schon früher, im Bereich der konstanten Hauptdesorption ab. Offensichtlich muss es dann Domänen geben, welche sich je nach Vorgeschichte bei zwei unterschiedlichen Feuchten entleeren: Bei der Entleerungsfeuchte der primären Desorption und bei der Entleerungsfeuchte der Hauptdesorption. Nach dem Modell der elementaren unabhängigen Domänen darf es jedoch für jede Domäne nur eine Befüllungsfeuchte  $\varphi_{12}$  und eine Entleerungsfeuchte  $\varphi_{21}$  geben. Die Ursache dafür kann unterschiedlich sein: Das obere linke Diagramm soll eine Strukturveränderung repräsentieren (z.B. Gips-Hemihydrat und Dihydrat, Abschnitte 3.5.5.2 und 4.2.4.3). Das obere rechte Diagramm soll den Netzwerkeffekt darstellen (Abschnitt 3.5.5.3): Adsorption und primäre Desorption zeigen strukturelle Details entsprechend der Porengrößenverteilung des Materials. Bei der Hauptdesorption ausgehend vom wassergesättigten Zustand entleeren sich die Poren jedoch nicht entsprechend ihrer Porengröße, sondern schlagartig bei derjenigen Feuchte („bubbling point“), bei welcher das gasförmige Perkulationsnetzwerk in das Porensystem eindringen kann (Abschnitt 3.5.5.3). Somit haben auch hier die Domänen zwei unterschiedliche Entleerungsfeuchten: Die eigene Entleerungsfeuchte und die Entleerungsfeuchte des Porennetzwerks.

Das untere linke Diagramm zeigt ein System, bei welchem die primäre Desorption bei kleiner relativer Luftfeuchte oberhalb von der Hauptdesorption verläuft. Dies wurde in der Messung bei mehreren Materialien beobachtet (Abschnitt 4.2.4.1 und Anhang A.2.4). Auch Espinosa (2004, S.84, Abb.49) beschreibt ein solches Verhalten für Zementstein. Wenn sich dann die Kurven von Hauptdesorption und primärer Desorption beim minimalen Feuchtepotential wieder treffen sollen, muss es einen Bereich geben, in welchem die primäre Desorption steiler abfällt als die Hauptdesorption.<sup>115</sup> Dieser Bereich ist in der Abbildung schattiert dargestellt. Espinosa (2004, Kap.5.2.4,

<sup>115</sup> Sowohl bei den in dieser Arbeit gemessenen Daten, als auch bei Espinosa (2004) schneiden sich die gemessenen



S.110) führt dies auf eine Strukturveränderung im Zementstein zurück: Anfangs getrockneter Zementstein gibt die Feuchte schwerer ab als anfangs feuchter Zementstein, weil beim Trocknen sich die kleinen Mikrogelporen bzw. deren Zugänge sich zusammenziehen. Die (trockene) primäre Desorption liegt demnach über der Hauptdesorption. Auch hier gibt es also entsprechend der Strukturveränderung zwei unterschiedliche Trocknungsfeuchten derselben Domänengruppen bzw. derselben Poren.

Die diskutierten irregulären Fälle lassen sich also offensichtlich auf zwei unterschiedliche Trocknungsfeuchten bei Hauptdesorption und primärer Desorption zurückführen, entweder infolge von einer Strukturveränderung oder infolge von Netzwerkeffekten.

Das untere rechte Diagramm zeigt einen grundsätzlich anderen Effekt, nämlich ein Driften der Zwischenkurven, engl. „Pumping“ (Jaynes, 1984/85). Bei oszillierenden Randbedingungen  $\varphi_1 \rightarrow \varphi_2 \rightarrow \varphi_1 \rightarrow \dots$  bildet sich keine geschlossene Schleife, wie nach dem Domänenmodell erwartet, sondern es ergibt sich eine kontinuierliche Verschiebung des Feuchtegehaltes. Ein solcher Drifteffekt wäre prinzipiell bei zeitabhängiger Hysterese real möglich. Bei zeitunabhängiger Hysterese ist er jedoch ein modellbedingtes Artefakt, das sich ergibt, wenn für Adsorption und Desorption feste Zwischenkurven mit unterschiedlicher Steigung angenommen werden (Everett, 1954a, S.194, Fig.7), (Jaynes, 1984/85, S.293, Fig.2).

### 5.1.6. Hysterese-Modelle

#### 5.1.6.1. Definition und Einteilung

Modelle zur Beschreibung oder Vorhersage von Sorptionskurvensystemen werden auch Hysterese-Modelle genannt. In diesem Abschnitt wird nur ein allgemeiner Überblick über die Literatur zu diesen Modellen, über ihre Einteilung und die ihnen zugrunde liegenden Ideen gegeben. Eine detailliertere Darstellung der Modelle, die auch in dieser Arbeit zur Beschreibung der Sorptionskurvensysteme verwendet wird, einschliesslich der verwendeten Gleichungen findet sich in Anhang A.3.2 (Hauptkurven) und in Anhang A.3.3 (Zwischenkurven).

Hysterese-Modelle gibt es in sehr grosser Zahl in der Literatur. Reviews und Vergleichsstudien finden sich z.B. in Jaynes (1984/85), wo vier unterschiedliche Hysterese-Modelle verglichen werden. Bei Viaene et al. (1994) werden sechs Hysterese-Modelle dargestellt und ihre Übereinstimmung mit Messungen verglichen. Ein umfassender Review, welcher 29 unterschiedliche Modelle darstellt und vergleicht, findet sich in Pham et al. (2005). Diese Arbeit ist darüber hinaus eine gute und verständliche Einführung in die Hysterese-Modelle.

Alle drei genannten Reviews stammen aus der Bodenphysik und beziehen sich auf den überhygroskopischen Bereich (Bereich der Saugspannungskurve). In der Bauphysik war traditionell der hygroskopische Bereich (Bereich der Sorptionsisotherme) von grösserem Interesse. Der überhygroskopische Bereich wird jedoch bedeutsam, wenn man sich für die Kondensation in Bauwerksteilen interessiert. Modellkonzepte wie insbesondere die Domänentheorie können in beiden Bereichen gleichermassen angewendet werden.

Die Modelle können sich auf die Hauptkurven (Adsorption und Desorption) oder auf die Zwischenkurven (Scanning-Kurven) beziehen. Man kann sie klassifizieren nach den zugrundeliegenden physikalischen Annahmen oder nach dem Parametrisierungsaufwand, d.h. wie viele gemessene Sorptionskurven bzw. -punkte für die Bestimmung der Modellparameter erforderlich sind. In Grafik 129 ist eine physikalische Einteilung der Hysterese-Modelle wiedergegeben. Als „physikalische“ Modelle finden sich durchweg Modelle elementarer Domänen, bei welchen die Hysterese der Feuchtesorption über die Feuchteverteilungsfunktion beschrieben wird, welche

---

Sorptionskurven bei 0% RH nicht. Dies ist jedoch kein Hinweis für eine Abweichung vom Domänenmodell, insofern man sich vorstellen kann, dass der Wertebereich der Randbedingung auf den Trocknungszustand (Ofentrocknung, Gefriertrocknung) ausgedehnt werden kann. Man kann dann annehmen, dass die Kurven beim Trocknungszustand geschlossen sind.



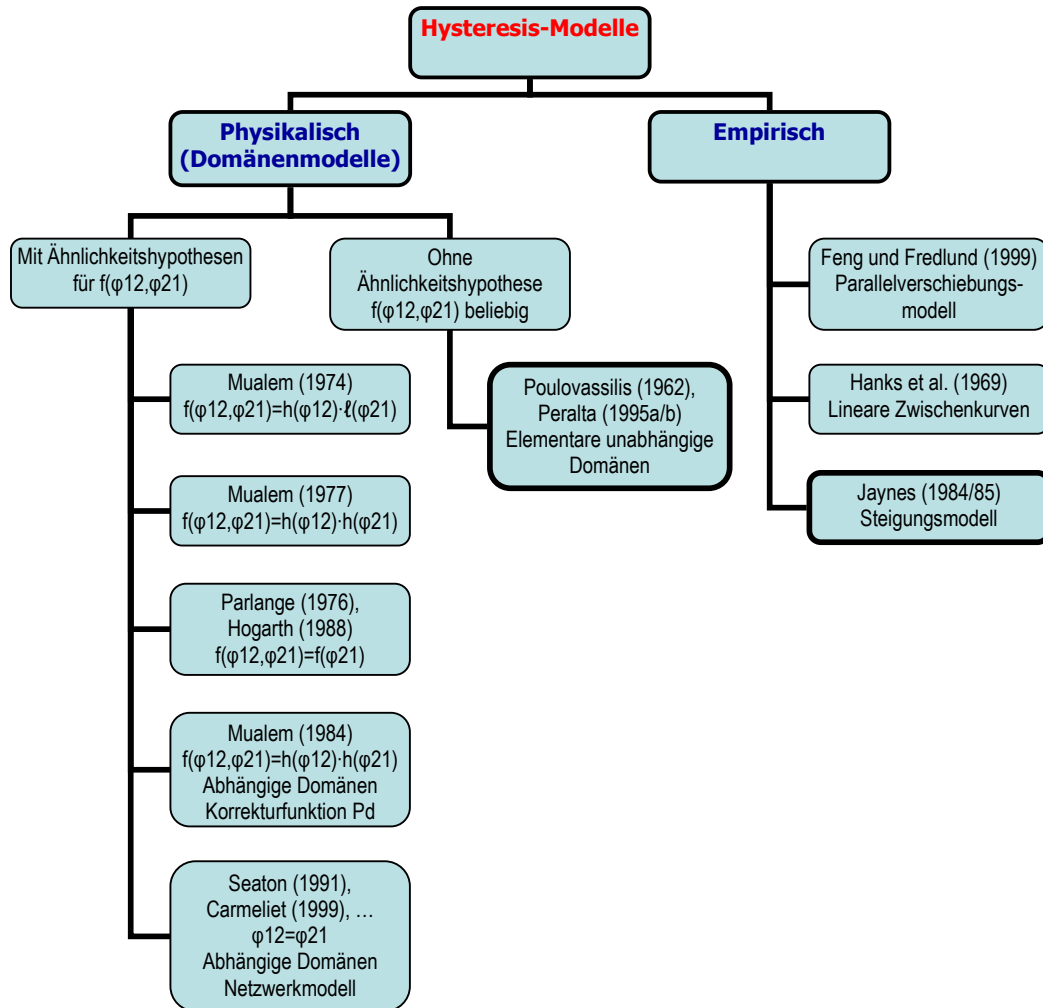


Abbildung 129. Einteilung von Hysteresis-Modellen. Vereinfachte Darstellung nach Pham et al. (2005, Fig.6,7). Einige Modelle wurden weggelassen, Netzwerkmodelle wurden ergänzt. Die Funktion  $f(\varphi_{12}, \varphi_{21})$  ist die Feuchteverteilung mit  $\varphi_{12}$ : Befeuchtungspotential und  $\varphi_{21}$ : Trocknungspotential.

gegeben ist durch (siehe ausführlich Abschnitt 3.5.4):

$$f_{m_{wl,sat}}(\varphi_{1 \rightarrow 2}, \varphi_{2 \rightarrow 1}) = \frac{1}{m_{wl,sat}} \cdot \frac{d^2 m_{wl,sat}}{d\varphi_{1 \rightarrow 2} \cdot d\varphi_{2 \rightarrow 1}} \quad (5.24)$$

Es wird also angenommen, dass die gesamte Feuchte  $m_{wl,sat}$ , welche das Material aufnehmen kann, aus Anteilen  $d^2 m_{wl,sat}$  besteht, welche sich im Luftfeuchteintervall  $d\varphi_{12}$  befüllen und im Luftfeuchteintervall  $d\varphi_{21}$  entleeren. (Alternativ können auch andere Feuchtepotentiale als die Luftfeuchte verwendet werden, vgl. Abschnitt 5.1.2.) Wird diese Funktion als beliebig angesehen und vollständig durch die Messung parametrisiert, dann ergibt sich das Modell unabhängiger elementarer Domänen (Poulovassilis, 1962), welches ja bereits ausführlich in Abschnitt 3.5.4 und Abschnitt 4.2.4.2 behandelt wurde. Dieses Modell kann wohl als Ausgangspunkt aller physikalischen Modelle der hysteretischen Feuchtesorption angesehen werden. Folgende wesentliche Modifikationen dieses Modells spielen in der Literatur eine Rolle:

- Das Modell wird vereinfacht, indem weitergehende Annahmen für die Feuchteverteilungsfunktion getroffen werden („Ähnlichkeitshypothesen“)
- Das Modell wird dahingehend erweitert, dass der Effekt abhängiger Domänen bzw. Netzwerkeffekt berücksichtigt wird.

Neben diesen physikalischen Modellen gibt es natürlich auch rein empirische Modelle, welche an die gemessenen Sorptionskurvensysteme angepasst werden.

### 5.1.6.2. Modelle mit Ähnlichkeitshypothese

Einige Hysteresis-Modelle mit Ähnlichkeitshypothesen sind in der linken Spalte der Grafik 129 dargestellt. Am bekanntesten ist die „schwache“ Hypothese von Mualem (1973, 1974), nach welcher die Feuchteverteilungsfunktion faktorisiertbar ist:<sup>116</sup>

$$f_{m_{wl,sat}}(\varphi_{12}, \varphi_{21}) = h(\varphi_{12}) \cdot \ell(\varphi_{21}) \quad (5.25)$$

Im Tintenflaschenporenmodell (Abschnitt 3.4.1.1) würde dies bedeuten, die Grössenverteilung der Flaschenhalsporen und die Grössenverteilung der eigentlichen Poren sind unabhängig voneinander, d.h. an jeder Flaschenhalspore mit Verteilung  $\ell(\varphi_{21})$  hängen die eigentlichen Poren mit der identischen Verteilung  $h(\varphi_{12})$ . Das ist nur eine Näherung; in Wirklichkeit werden natürlich grössere Poren auch durch grössere Flaschenhalsporen an das Perkolationsnetzwerk angeschlossen sein, da es unwahrscheinlich ist, dass eine sehr grosse Pore nur durch sehr kleine Zugangsporen erreichbar ist. Plausibler erscheint unter diesem Gesichtspunkt die schwache Hypothese von Philip (1964), zit. nach Pham et al. (2005). Nach dieser Hypothese ist das Grössenverhältnis von Flaschenhalspore und eigentlicher Pore unabhängig von der absoluten Grösse der eigentlichen Pore. Dies führt nach Philip zu:

$$f_{m_{wl,sat}}(\varphi_{12}, \varphi_{21}) = \frac{h(\varphi_{12}) \cdot \ell(\varphi_{21} / \varphi_{12})}{\varphi_{12}} \quad (5.26)$$

Diese Annahme ist m.E. plausibler; sie bedeutet, dass das Material auf unterschiedlichen Grössenskalen ähnlich aussieht. Leider ist das Modell von Philip (1964) nicht so bekannt und wird auch in den Reviews nicht in die Berechnungen einbezogen.

<sup>116</sup> Genaugenommen gilt die Ähnlichkeitshypothese nicht für beliebige Feuchtepotentiale und auch nicht für die relative Luftfeuchten  $\varphi_{12}$ ,  $\varphi_{21}$ , sondern für die Porenradien  $r$ ,  $\rho$ . Sie muss also unter Verwendung des Mualem-Diagramms formuliert werden und nicht unter Verwendung des Neel-Diagramms, vgl. Abschnitt 5.1.2.

Mualem erweitert seine schwache Ähnlichkeitshypothese zur „starken“ Ähnlichkeitshypothese, dass jede Pore sowohl eigentliche Pore als auch Flaschenhalspore sein kann und dass daher die Flaschenhalsporen die gleiche Grössenverteilung haben, wie die eigentlichen Poren (Mualem, 1977):

$$f_{m_{wl,sat}}(\varphi_{12}, \varphi_{21}) = h(\varphi_{12}) \cdot h(\varphi_{21}) \quad (5.27)$$

In diesem Fall muss also nur noch die Funktion  $h(\varphi)$  aus den Messungen bestimmt werden, welche von einer Variablen abhängt. Bekannt ist noch die starke Ähnlichkeitshypothese nach Parlange (1976) und Hogarth et al. (1988). Es wird angenommen, dass die Verteilung der eigentlichen Poren mehr oder weniger konstant ist und dass nur bei der Trocknung die Porengrössenverteilung der Zugangsporen berücksichtigt werden muss, d.h.

$$f_{m_{wl,sat}}(\varphi_{12}, \varphi_{21}) = f(\varphi_{21}) \quad (5.28)$$

Offensichtlich können die Ähnlichkeitshypothesen zumeist nur mit konkreten physikalischen Vorstellungen interpretiert werden, insbesondere mit dem Tintenflaschenmodell. Zunächst ist fraglich, ob die Hysteresis überhaupt durch den Tintenflascheneffekt interpretiert werden kann und selbst wenn, ist fraglich, ob und welche Hypothese nun zutrifft. Das Modell unabhängiger elementarer Domänen ohne die Ähnlichkeitshypothese ist demgegenüber - wie in Kapitel 3 dargestellt - deutlich allgemeiner.

Der Vorteil der Ähnlichkeitshypothesen ist, dass der Parametrisierungsaufwand des Modells sehr reduziert wird: Das Modell unabhängiger elementarer Domänen benötigt Hauptadsorption, Hauptdesorption und einen vollständigen Satz von primären Adsorptions- oder Desorptionskurven (Poulovassilis, 1962). Demgegenüber benötigt das Modell von Mualem (1974) mit der schwachen Ähnlichkeitshypothese nur die Hauptadsorption und Desorption. Modelle mit einer starken Ähnlichkeitshypothese (Mualem, 1977), (Parlange, 1976), (Hogarth et al., 1988) benötigen nur noch die Hauptadsorption oder die Hauptdesorption und ggf. 1-2 weitere Punkte oder eine Zwischenkurve, um das ganze Sorptionskurvensystem vorherzusagen. Eine umfassende Aufstellung der benötigten Parameter von Hysteresis-Modellen findet sich bei Pham (2005, Tabelle 1).

### 5.1.6.3. Modelle mit abhängigen Domänen: Korrekturfunktion $P_d$

Die Modelle unabhängiger Domänen können auf den Effekt abhängiger Domänen bzw. Netzwerkeffekt (Abschnitt 3.5.5.3) erweitert werden. Um die Sorptionskurven zu beschreiben, wird von fast allen Autoren eine Korrekturfunktion  $P_d$  eingeführt. Diese ist wie folgt definiert (Mualem, 1979).<sup>117</sup>

$$P_d(\dots^{\varphi_1} \varphi) \equiv \frac{m_{wl}(\dots^{\varphi_1}) - m_{wl}(\dots^{\varphi_1} \varphi)}{m_{wl,0}(\dots^{\varphi_1}) - m_{wl,0}(\dots^{\varphi_1} \varphi)} \equiv \frac{\Delta m_{wl}(\dots^{\varphi_1} \varphi)}{\Delta m_{wl,0}(\dots^{\varphi_1} \varphi)} \leq 1 \quad (5.29)$$

Der Ausdruck bedeutet Folgendes: Es hat eine beliebige Vorgeschichte von wechselnder Befeuchtung und Trocknung (...) stattgefunden. Im letzten Schritt findet eine Desorption statt, d.h. die relative Luftfeuchte wird vom höheren Wert  $\varphi_1$  auf den aktuellen Wert  $\varphi$  abgesenkt. Dabei erniedrigt sich der *tatsächliche* Feuchtegehalt des Materials (unter Berücksichtigung des Effekts abhängiger Domänen) um  $\Delta m_{wl}$ . Man kann auch mit dem Modell unabhängiger Domänen den Feuchtegehalt berechnen. Es ergibt sich dann eine *hypothetische* Erniedrigung des Feuchtegehaltes  $\Delta m_{wl,0}$ , die aufträte, wenn der Effekt abhängiger Domänen nicht existierte. Das Verhältnis von  $\Delta m_{wl}$  und  $\Delta m_{wl,0}$  definiert die Korrekturfunktion  $P_d$ . Die Abbildung 130 illustriert die Bedeutung dieser Funktion.

<sup>117</sup> Eine Darstellung der frühen Entwicklung der Modelle mit abhängigen Domänen sowie weitergehende Erläuterungen zur Korrekturfunktion  $P_d$  finden sich in der Einleitung des Artikels von Mualem (1979). Die Korrekturfunktion wurde danach zum ersten Mal von Everett (1967) eingeführt.

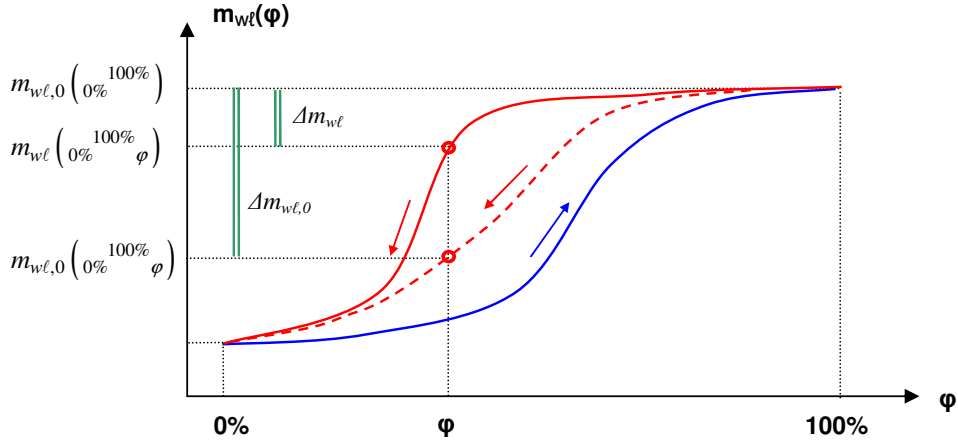


Abbildung 130. Illustration zur Korrekturfunktion abhängiger Domänen: Gezeigt sind Adsorption und Desorption bei abhängigen Domänen (durchgezogene Linien) sowie die Desorption bei unabhängigen Domänen (gestrichelt). Weitere Erläuterungen siehe Text

Bei abhängigen Domänen wird die Trocknung durch das Porennetzwerk behindert (vgl. Abschnitt 3.5.5.3) und die Kurve bleibt bis zum Lufteintrittspunkt dicht bei der Sättigung. Die Desorptionsfeuchte ist bei abhängigen Domänen also grösser als bei unabhängigen Domänen. Daher ist die Strecke  $\Delta m_{wl}$  in der Abbildung kleiner als die Strecke  $\Delta m_{wl,0}$  bei unabhängigen Domänen und es ergibt sich, wie oben behauptet,  $P_d \leq 1$ . Wenn das Porennetzwerk die Verdampfung vollständig blockiert, dann gilt  $P_d = 0$  und wenn überhaupt keine Blockade vorliegt, die Domänen also unabhängig sind, dann gilt  $P_d = 1$ .

Für die Korrekturfunktion wird nun in der Regel vereinfachend angenommen, dass sie ausschliesslich vom Feuchtegehalt  $m_{wl}$  abhängt (welcher ja die Blockade des Porennetzwerkes bewirkt):

$$P_d(\dots^{\varphi_1} \varphi) = P_d(m_{wl}) \quad (5.30)$$

Für die Berechnung der Sorptionsfunktionen ergeben sich dann implizite Ausdrücke, wie z.B. der Ausdruck für die Hauptdesorption  $m_{wl,des}(\varphi)$  zeigt:

$$\begin{aligned} m_{wl} \left( 0\%^{100\%} \varphi \right) &= m_{wl} \left( 0\%^{100\%} \right) - P_d \left( m_{wl} \left( 0\%^{100\%} \varphi \right) \right) \cdot \Delta m_{wl,0} \left( 0\%^{100\%} \varphi \right) \\ \Leftrightarrow m_{wl,des}(\varphi) &= m_{wl,sat} - P_d(m_{wl,des}(\varphi)) \cdot \Delta m_{wl,0,des}(\varphi) \end{aligned} \quad (5.31)$$

Die gesuchte Grösse  $m_{wl,des}$  steht nicht nur auf der linken Seite der Gleichung, sondern auch auf der rechten Seite, im Argument der Korrekturfunktion. Somit gibt das Modell eine implizite Beschreibung des Feuchtegehaltes  $m_{wl,des}$ . In erster Näherung kann angenommen werden, dass die Korrekturfunktion nur von dem Feuchtegehalt  $m_{wl,0}$  nach dem Modell unabhängiger Domänen abhängt:

$$P_d(\dots^{\varphi_1} \varphi) = P_d(m_{wl,0}) \quad (5.32)$$

Die Modelle unabhängiger Domänen (mit und ohne Ähnlichkeitshypothese) liefern explizite Gleichungen für die Sorptionskurven  $m_{wl,0}(\dots, \varphi)$ . Somit ergeben sich in erster Näherung auch explizite Gleichungen für die Sorptionskurven  $m_{wl}(\dots, \varphi)$ .

Die Berücksichtigung abhängiger Domänen kann in der Praxis zu besseren, aber auch zu schlechteren Ergebnissen führen: Es müssen nun sowohl die Feuchteverteilungsfunktion  $f(\varphi_{12}, \varphi_{21})$  als

auch die Korrekturfunktion  $P_d$  aus den Messungen parametrisiert werden. Für einen gegebenen Satz von Sorptionsmessungen bleibt daher offen, ob ein genauer parametrisiertes Modell unabhängiger Domänen oder ein weniger genau parametrisiertes Modell abhängiger Domänen sich dichter an der Realität befindet. Im hygroskopischen Bereich ist der Effekt abhängiger Domänen noch nicht so ausgeprägt wie im überhygroskopischen Bereich, daher ist hier ein genauer parametrisiertes Modell unabhängiger Domänen vorzuziehen.

#### 5.1.6.4. Modelle mit abhängigen Domänen: Netzwerkmodelle

Während die Domänenmodelle den Effekt abhängiger Domänen über die Korrekturfunktion  $P_d$  empirisch ermitteln, wird er bei den Netzwerkmodellen durch numerische Simulation von Modellnetzwerken ermittelt. Diese gibt es mittlerweile von vielen Autoren, siehe z.B. die Übersicht in Rouquerol et al. (1999), sowie die Einleitung in den Artikeln von Seaton (1991), Carmeliet et al. (1999). Scheffler (2008) verweist auf eine gute Einführung von Dullien (1979).

In der Regel werden zweidimensionale Porennetzwerke angenommen, wie in der Abbildung 131 dargestellt. Das Beispiel zeigt links ein Netzwerk, welches nur aus grossen Poren besteht. Die Kon-

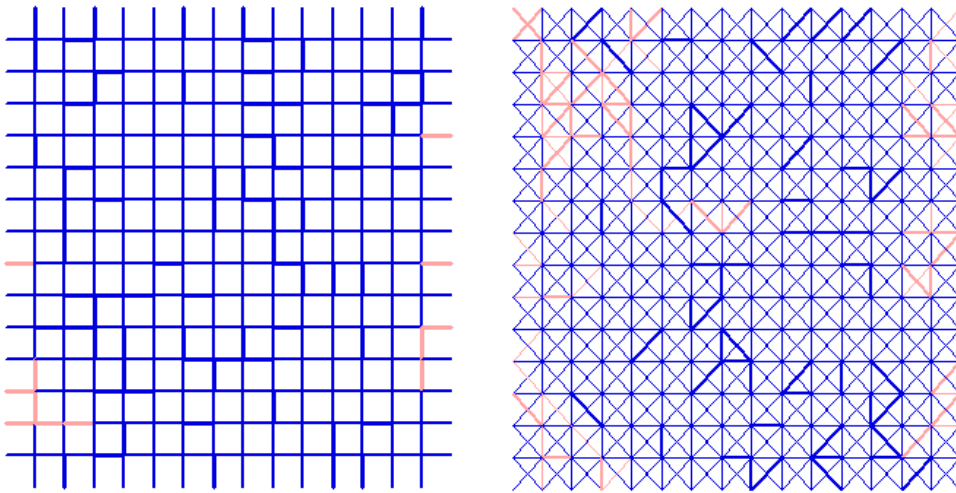


Abbildung 131. 2D-Netzwerkmodell nach Carmeliet et al.(1999). Eigene Programmierung. Dargestellt ist jeweils ein 15x15-Netzwerk. Grosse Poren sind dick gezeichnet, kleine Poren dünn. Links: Beispiel mit schwacher Vergrösserung (nur grosse Poren sind sichtbar), Konnektivität 4. Rechts: Beispiel mit hoher Vergrösserung bis zu kleineren Poren, Konnektivität 8. Dargestellt ist die Desorption  $m_{wl,des}$  bei einer bestimmten relativen Luftfeuchte  $\varphi$ . Dunkle Poren: Kondensiertes Wasser ( $\ell$ ). Helle Poren: Luft + Wasserdampf ( $g$ ).

nektivität beträgt vier, d.h. an jedem Knotenpunkt treffen sich vier Poren. Bei den Modellen von Seaton und Carmeliet et al. wird die Feuchte in den Verbindungslinien gespeichert, bei manchen anderen Autoren erfolgt die Feuchtespeicherung auch in den Knoten. Links ist ein Netzwerk der Konnektivität 4 gezeigt, welches nur aus grossen Poren (dick gezeichnet) besteht. Rechts sieht man ein Netzwerk der Konnektivität 8 mit einer breiteren Porengrößenverteilung aus grossen Poren (dick gezeichnet) und auch kleineren Poren (dünn gezeichnet). Die Hysteresis kommt ähnlich wie beim Tintenflaschenmodell (Abschnitt 3.4.1.1) zustande: Bei der Adsorption füllen sich nach

dem Kapillarkondensationsmodell die kleinen Poren zuerst, die grossen Poren zuletzt.<sup>118</sup> Bei der Desorption entleeren sich die grossen Poren zuerst, allerdings nur, wenn ein freier Zugang zur umliegenden Gasphase besteht. In weiter innen liegenden grösseren Poren, welche keinen freien Zugang zur Gasphase haben, bleibt das Wasser eingeschlossen. Wie man in der Abbildung sieht, trocknet der Probenkörper dann von aussen nach innen.

Bei Carmeliet et al. (1999) werden Netzwerke mit unterschiedlichen Porenminimalgrössen und ansonsten gleichen Eigenschaften (Materialparameter,<sup>119</sup> Konnektivität usw.) gerechnet („Multiscale-Netzwerke“). Die Netzwerke, in welchen nur die grösseren Poren berücksichtigt sind, beschreiben die Feuchteleitfähigkeit bei hoher Feuchte, die Netzwerke mit kleiner Porenminimalgrösse beschreiben die Feuchteleitfähigkeit bei mittlerer Feuchte. Die Feuchteleitfähigkeit bei niedriger Feuchte (Dampfleitfähigkeit) muss infolge konstanter Porosität bei allen Netzwerken gleich sein. Carmeliet et al. behaupten, die wahre Feuchteleitfähigkeit sei die obere Einhüllende (das Maximum) der auf unterschiedlichen Skalen berechneten Feuchteleitfähigkeiten.

Seaton (1991) verwendet kein Multiscale-Netzwerk, dafür stellt er jedoch den Zusammenhang des Netzwerkmodells mit der Perkolationstheorie genauer dar. Es wird von einem Netzwerk mit fester Konnektivität ausgegangen wie oben beschrieben. Dann wird eine Wahrscheinlichkeit  $f$  angenommen, die besagt, dass eine Verbindung besetzt ist.<sup>120</sup> Noch eine weitere Wahrscheinlichkeitsfunktion  $F(f)$  wird angenommen, die besagt, dass eine Verbindung besetzt ist und dass es gleichzeitig für sie eine Verbindung zum Rand des Netzwerkes gibt.

Aus der Perkolationstheorie ergibt sich, dass durch eine geeignete Skalierung die Funktion  $F(f)$  ein universelles Aussehen hat (Seaton, 1991, Gl.3):

$$L^{\beta/\nu} \cdot Z \cdot F = h \left[ (Z \cdot f - 3/2) \cdot L^{1/\nu} \right] \quad (5.33)$$

Dabei ist  $L$  die Grösse des Gitters (im Beispiel oben 15),  $Z$  ist die Konnektivität,  $\beta$  und  $\nu$  haben die Werte 0.41 und 0.88. Die Funktion  $h[x]$  ist eine Skalierung der Funktion  $F(f)$ , welche für alle Netzwerke gleich aussieht. Sie kann durch numerische Simulation gewonnen werden (Seaton, 1991, Fig. 8) nach (Kirkpatrick, 1979).

Für die Beschreibung der Feuchtedesorption wird angenommen: Die Funktion  $f(\varphi)$  beschreibt die Zahl  $N_{d,g,0}$  der gasförmigen Poren bzw. Domänen bei Vorliegen von unabhängigen Domänen. Die Funktion  $F(\varphi)$  beschreibt die Zahl  $N_{d,g}$  der gasförmigen Poren bzw. Domänen bei Vorliegen von abhängigen Domänen. Beide Funktionen sind auf die Gesamtzahl der Domänen  $N_{d,sat}$  normiert. Sie können unter vereinfachenden Annahmen aus den gemessenen Sorptionskurven berechnet werden.<sup>121</sup> Die Perkolationstheorie liefert ferner eine Perkolationsschwelle  $f_c = f(\varphi_c)$ . Bei dieser Schwelle bilden sich selbst in grossen Netzwerken durchgehende Verbindungswege, also im vorliegenden Fall ein durchgehendes Gasnetzwerk. Die Randbedingung erreicht nun das ganze Porensystem. Für  $\varphi < \varphi_c$  liegen also unabhängige Domänen vor, für  $\varphi > \varphi_c$  abhängige Domänen.

Interessanterweise ist die Funktion  $F/f$  mit der zuvor betrachteten Korrekturfunktion  $P_d$  der anderen Modelle abhängiger Domänen identisch. Unter Verwendung von Seaton (1991, Gl.5, Gl.8)

118 Wie beim Tintenflaschenmodell, so wird auch beim Netzwerkmodell ein eventueller Lufteinschluss vernachlässigt.

119 Die wichtigsten Materialparameter sind Porosität, Porengrössenverteilung und Porenform, insbesondere das Verhältnis von Porenlänge zu Porenradius  $L(r)$ , welches mit einem Parameter beschrieben wird. Falls  $L \propto r$ , ist  $\alpha = -1$ . Es wird in grober Näherung eine konstante Konnektivität angenommen; eigentlich ist zu erwarten, dass die Zahl der benachbarten Poren bei kleineren Poren geringer ist, ausserdem ist zu erwarten, dass sich die Konnektivität der Poren verkleinert, wenn die kleinen Poren bei der Berechnung vernachlässigt werden.

120 Das Symbol  $f$  wurde Seaton entnommen; es ist nicht zu verwechseln mit der Feuchteverteilungsfunktion, in dieser Arbeit ebenfalls mit  $f$  bezeichnet.

121 Bei Seaton und Carmeliet wird aus der gemessenen Adsorptionskurve  $m_{wl,ads}$  die Feuchteverteilungsfunktion  $f_{mwl,sat}(\varphi)$  berechnet. Mit geeigneten Annahmen zur Porengeometrie (z.B. Zylinder- oder Spalt-poren mit festem Verhältnis Länge/Durchmesser) lässt sich daraus eine Poren- bzw. Domänenanzahlverteilung  $f_{Nd}(\varphi)$  (vgl. Abschnitt 3.5.4) berechnen. Daraus ergeben sich die Wahrscheinlichkeit, mit welcher den Poren im Modellnetzwerk eine bestimmte Grösse zugewiesen werden kann und die Funktion  $f$  von Seaton.



erhält man.<sup>122</sup>

$$\begin{aligned}
 \frac{F(\varphi)}{f(\varphi)} &\equiv \frac{N_{d,g}/N_{d,sat}}{N_{d,g,0}/N_{d,sat}} = \frac{N_{d,g}}{N_{d,g,0}} \\
 &\approx \frac{V_g}{V_{g,0}} = \frac{V_{\ell,sat} - V_{\ell}}{V_{\ell,sat} - V_{\ell,0}} \equiv \frac{\Delta V_{\ell,des}}{\Delta V_{\ell,des,0}} \\
 &= \frac{\Delta m_{w\ell,des}}{\Delta m_{w\ell,des,0}} = P_d \left( \dots^{100\%}_{\varphi} \right)
 \end{aligned} \tag{5.34}$$

$N_{d,g}$  und  $N_{d,g,0}$  sind die Zahlen der gasförmigen Domänen (abhängig und unabhängig).  $\Delta V_{\ell,des} = V_{\ell,sat} - V_{\ell}$  und  $\Delta V_{\ell,des,0}$  sind die Volumina der Kondensatphase bei der Desorption.  $\Delta m_{w\ell,des}$  und  $\Delta m_{w\ell,des,0}$  sind die verdampften Feuchtegehalte bei der Desorption (siehe Abbildung 130).

Eine kritische Annahme ist natürlich, dass die einzelne Pore bzw. Domäne nichthysteretisch ist. Für die Feuchteverteilungsfunktion  $f_{mwl}$  ergibt sich dann:

$$f_{mwl}(\varphi_{12} = \varphi_{21} = \varphi) \equiv f_{mwl}(\varphi) \tag{5.35}$$

Die Begründung der unterschiedlichen Autoren für die Vernachlässigung der Hysterese der einzelnen Pore bzw. Domäne ist unterschiedlich: Nach Seaton (1991, S.1900) ist es die Vernachlässigung von „rein thermodynamischer Hysterese“ bzw. „Hysterese der einzelnen Pore“. Nach Carmeliet et al. (1999, S.81) werden „nur Tintenflascheneffekte“ berücksichtigt und „Kontaktwinkelhysterese wird nicht betrachtet.“ Rouquerol (1999, S.210) schreibt, dass „die Computermodellierung [der Netzwerkmodelle] vereinfacht wird“, wenn „die Füllung der Poren bei der Adsorption reversibel (entsprechend der Kelvin-Gleichung) erfolgt“. Der hauptsächlich vernachlässigte Effekt ist (S.212): „die Bildung eines metastabilen Oberflächenfilms und eine entsprechende Verzögerung der Kapillarkondensation“. Dies entspricht der in Abschnitt 3.4.1.3 beschriebenen beidseits offenen Pore.

Natürlich gibt es viele Mechanismen, welche für die Hysterese einer einzelnen Domäne verantwortlich sind (siehe Kapitel 3). Im höherfeuchten Bereich findet jedoch hauptsächlich Kondensation mit Oberflächeneffekten statt und die zugehörigen Hystereseffekte sind Tintenflaschenporen, beidseits offene Poren und Kontaktwinkelhysterese. Von diesen Effekten wird im Netzwerkmodell mit nichthysteretischen Einzeldomänen nur die Tintenflaschenpore berücksichtigt.<sup>123</sup>

Wenn die Feuchteverteilung  $f_{mwl}$  nur noch von einer Variablen ( $\varphi$  statt  $\varphi_{12}$ ,  $\varphi_{21}$ ) abhängt, dann entspricht dies einer starken Ähnlichkeitshypothese.<sup>124</sup> Daher lassen sich die Netzwerkmodelle klassifizieren als Modelle mit starker Ähnlichkeitshypothese und Berücksichtigung abhängiger Domänen, wie oben (Abbildung 129) dargestellt.

<sup>122</sup> Bei der Näherungsgleichung „ $\approx$ “ wurde angenommen: Die Wahrscheinlichkeit, dass eine Pore, welche sich bei der gegebenen Luftfeuchte entleeren kann, sich im Perkulationsbereich befindet (eine gasförmige Verbindung zum Rand hat) unabhängig von der Porengrösse ist. Dann ist das Anzahlverhältnis der Poren gleich dem Volumenverhältnis:  $N_{d,g}/N_{d,g,0} = V_g/V_{g,0}$ . Normalerweise ist es nicht ohne weiteres möglich, von der Feuchteverteilung bzw. der Porenvolumenverteilung auf die Porenanzahlverteilung zu schliessen (siehe Abschnitt 3.5.4).

<sup>123</sup> Im Modell elementarer unabhängiger Domänen wird die Tintenflasche, bestehend aus der eigentlichen Pore und der Flaschenhalbpore, als eine hysteretische Domäne aufgefasst. Im Netzwerkmodell ist jede Pore eine Domäne. Die beiden einzelnen Poren sind nichthysteretisch, das „Netzwerk“ aus den beiden Poren ist hysteretisch. So gesehen beschreibt das Netzwerkmodell den Tintenflascheneffekt. Für eine quantitativ richtige Beschreibung müssen allerdings entsprechende Konnektivitäten angenommen werden: Die eigentliche Pore hat eine Konnektivität 1, d.h. sie ist nur mit dem Flaschenhals verbunden, welcher seinerseits die Konnektivität 2 hat, d.h. er ist sowohl mit der eigentlichen Pore als auch mit dem Zugangsporennetzwerk verbunden (vgl. Abschnitt 3.4.1.1).

<sup>124</sup> In Analogie zu den zuvor betrachteten Ähnlichkeitshypothesen kann man auch schreiben:

$$f_{mwl}(\varphi_{12}, \varphi_{21}) = h(\varphi_{12}) \cdot \delta(\varphi_{12} - \varphi_{21})$$

wobei  $h$  wiederum nur von der Adsorptionsfeuchte  $\varphi_{12}$  abhängt und  $\delta$  die Dirac'sche Deltafunktion ist, welche nur bei  $\varphi_{12} = \varphi_{21}$  von Null verschieden ist.



### 5.1.6.5. Empirische Modelle

Als letzte Gruppe von Hysteresis-Modellen für Sorptionskurvensysteme sind die empirischen Modelle zu nennen. Die Prinzipien lassen sich bei diesen Modellen einfach und kurz erklären.

#### *Hauptkurven*

Für die Hauptkurven schlagen Feng und Fredlund (1999) vor, dass die hysteretische Adsorption und Desorption einfach parallelverschoben sind: Bei gleichem Feuchtegehalt  $m_{wl}$  haben Adsorption und Desorption eine konstante Verschiebung  $t = \varphi_{21} - \varphi_{12}$ . Mit dieser Annahme kann man aus der Hauptadsorption die Hauptdesorption bestimmen und umgekehrt, wenn auf der unbekannten Kurve ein charakteristischer Messpunkt gegeben ist, aus welchem man die Verschiebung  $t$  ermitteln kann. Das Modell kann verfeinert werden, wenn auf der unbekannten Kurve zwei charakteristische Punkte gegeben sind. Dann kann eine Verschiebung  $t(m_{wl})$  betrachten, welche mit dem Feuchtegehalt ansteigt: Je grösser der Feuchtegehalt, desto grösser ist ja im Allgemeinen auch die Hysteresis. Pham et al. (2003, 2005) stellen fest, dass das Modell wesentlich genauer wird, wenn man zwei Punkte auf der unbekannten Kurve kennt. In diesem Fall kann nicht nur eine Verschiebung, sondern auch noch eine andere Steigung der unbekannten Kurve berücksichtigen.

#### *Zwischenkurven*

Für die Zwischenkurven werden mindestens drei Arten empirischer Modelle genannt. Lineare Modelle: Die Zwischenkurven werden durch Geraden angenähert. Steigungsmodelle: Die Steigung der Zwischenkurven ergibt sich als Funktion der Steigung der Hauptkurven bei gleichem Feuchtesorptionspotential. Skalierungsmodelle: Ein gegebener Kurvenverlauf wird durch Multiplikation und Addition geeigneter Konstanten an einen gegebenen Anfangs- und Endpunkt angepasst.

Lineare Modelle werden sowohl im überhygroskopischen Bereich vorgeschlagen (Hanks et al., 1969), als auch im hygroskopischen Bereich (Time, 1998). Für jede Zwischenkurve gibt es eine feste Steigung. Hanks et al. bestimmen diese aus den Hauptkurven. Time verwendet für alle Zwischenkurven die gleiche konstante Steigung, welche aus Messwerten ermittelt wird. Allerdings wird zwischen zwei Bereichen unterschieden: Oberhalb von 75% RH verlaufen die Zwischenkurven steiler als unterhalb. Überqueren die Zwischenkurven 75% RH, dann machen sie einen Knick.

Steigungsmodelle werden ebenfalls sowohl für den überhygroskopischen Bereich angegeben (Jaynes 1984/85), als auch für den hygroskopischen Bereich (Clorius, Pedersen, 2003). Nach diesen Modellen wird die Steigung der Zwischenkurven aus der Steigung der Hauptkurven bestimmt: Bei steileren Hauptkurven ergeben sich auch steilere Zwischenkurven. Die beiden Modelle geben qualitativ ein reguläres Verhalten von primären Zwischenkurven wieder, wie es in Abschnitt 5.1.5.2 allgemein dargestellt wurde: Die primären Kurven verlaufen beim Abzweigen flacher als die Hauptkurven und schmiegen sich an die Hauptkurve an, in welche sie einmünden. Bei beiden Steigungsmodellen werden keine zusätzlichen Parameter aus empirisch gemessenen Zwischenkurven verwendet.

Ein Skalierungsmodell ist z.B. Scott et al. (1983), dargestellt und verglichen in Viaene et al. (1994). Für die primären Desorptionskurven wird die skalierte Hauptdesorption verwendet. In dieser Arbeit werden Skalierungsmodelle nicht weiter betrachtet.

Bei den domänenbasierten Modellen werden die Ähnlichkeitshypothesen immer bezüglich der Porenradien  $(r, \rho)$  formuliert, wenn man sich ihre physikalische Bedeutung vorstellen will (vgl. Abschnitt 5.1.2). Durch Integration der Feuchteverteilung  $f_{mwl}(r, \rho)$  ergeben sich dann Sorptionskurven, welche dann in beliebigen Feuchtesorptionspotentialen  $(\varphi, p_c, r, \dots)$  ausgedrückt werden können. Bei den empirischen Modellen muss man hingegen sehr aufpassen, bezüglich welches Feuchtepotentials die Modellannahmen (Parallelverschiebung, Linearität) gemacht werden. Zwischen diesen Potentialen bestehen ja teilweise nichtlineare Beziehungen.<sup>125</sup> Eine Zwischenkurve,

<sup>125</sup> Lineare Beziehungen bestehen zwischen  $h, p_c$  und  $p_{suc}$ , zwischen  $\log r, p_c$  und  $\log h$  und zwischen  $\varphi$  und  $p_{wg}$ . Werden innerhalb dieser Gruppen Potentiale gegeneinander ausgetauscht, so ändern sich die Modellannahmen von linearem Modell und Parallelverschiebungsmodell nicht, und auch das Aussehen der Sorptionskurven ändert sich nicht - lediglich die Achsenbeschriftungen. Potentiale aus unterschiedlichen Gruppen sind zueinander nichtlinear.

welche bezüglich z.B. der Steighöhe  $h$  linear ist:

$$m_{wl}(h) = A + B \cdot h \quad (5.36)$$

ist bezüglich z.B. der relativen Luftfeuchte  $\varphi$  nicht mehr linear (und umgekehrt). Wenn Sorptionskurven ( $ads, des$ ) bezüglich der Steighöhe parallelverschoben sind, d.h. wenn gilt

$$h_{ads}(m_{wl}) - h_{des}(m_{wl}) = t = const \quad (5.37)$$

dann gilt dies bezüglich der relativen Luftfeuchte nicht mehr (und umgekehrt.) Hingegen gilt für die beim Steigungsmodell betrachteten Steigungsverhältnisse  $\alpha$  von zwei Sorptionskurven  $m_{wl,1}$  und  $m_{wl,2}$ :

$$\begin{aligned} \alpha(h) &= \frac{dm_{wl,1}(h)/dh}{dm_{wl,2}(h)/dh} = \frac{dm_{wl,1}(h)/dh \cdot dh/d\varphi}{dm_{wl,2}(h)/dh \cdot dh/d\varphi} \\ &= \frac{dm_{wl,1}(\varphi)/d\varphi}{dm_{wl,2}(\varphi)/d\varphi} = \alpha(\varphi) \end{aligned} \quad (5.38)$$

Das Steigungsverhältnis  $\alpha$  ist also unabhängig von der Wahl des Feuchtepotentials. Dies ist natürlich ein Vorteil, da Mehrdeutigkeiten vermieden werden. Man beachte allerdings, dass diese Beziehung nur gilt, wenn Steigungen bei gleichem Feuchtepotential verglichen werden.<sup>126</sup>

#### 5.1.6.6. Bewertung der Hysteresis-Modelle

Eine vergleichende Bewertung der Hysteresis-Modelle erfolgt in den drei Reviews von Jaynes (1984/85), von Viaene et al. (1994) und von Pham et al. (2005). Bei allen drei Autoren wird vorrangig die Vorhersagegenauigkeit der Modelle für die Zwischenkurven durch Vergleich mit gemessenen Sorptionskurvensystemen untersucht. Pham et al. untersuchen auch die Vorhersage einer fehlenden Hauptadsorptionskurve aus der gemessenen Hauptdesorptionskurve. Die herangezogenen Messwerte stammen überwiegend aus Versuchen mit hängender Wassersäule. Typische Steighöhen sind  $0 < h < 150$  cm entsprechend  $99.989\% < \varphi < 100\%$  RH. Es wird also nur ein Ausschnitt des überhygroskopischen Bereiches evaluiert.

Eine detaillierte Darstellung findet sich in Anhang A.3.4. Zusammengefasst ergibt sich als Eindruck aus den umfassenden Vergleichsuntersuchungen:

- Das empirisch beste Modell zur Vorhersage von Sorptionszwischenkurven aus den Hauptkurven ist das Modell unabhängiger Domänen: Mualem (1974).
- Die Berücksichtigung abhängiger Domänen führt nicht unbedingt zu besseren Ergebnissen. Pauschal kommen die entsprechenden Modelle (Mualem, 1979, 1984) auf den zweiten Platz hinter Mualem (1974).
- Domänenmodelle, die durch 2 Hauptkurven parametrisiert werden (schwache Ähnlichkeitshypothese), liefern bessere Ergebnisse als vergleichbar parametrisierte empirische Modelle. Diese wiederum sind besser, als die Domänenmodelle, welche durch eine Hauptkurve parametrisiert werden (starke Ähnlichkeitshypothese).
- Für numerische Rechnungen mit wechselnden Klimabedingungen sollte ein empirisches Modell (Steigungsmodell oder lineares Modell) für die Zwischenkurven verwendet werden, da die Anwendung der Domänenmodelle zu umständlich ist. (Speicherung aller Umkehrpunkte für primäre, sekundäre, tertiäre... Adsorption und Desorption)

---

<sup>126</sup> Pham et al. (2005, S.1563, Fig.19) ermitteln empirisch (bei einer grösseren Anzahl von Böden) das Verhältnis der maximalen Steigungen von Hauptdesorption und Hauptadsorption. Diese liegen natürlich nicht bei gleichem Feuchtepotential; die maximale Steigung der Adsorption ist bei grösserer relativer Feuchte  $\varphi$  (bzw. kleinerer Steighöhe  $h$ ) als die maximale Steigung der Desorption. Pham et al. geben daher unterschiedliche Werte des Steigungsverhältnisses für nichtlogarithmische und für logarithmische Potentiale an.

- Bei einem empirischen Modell sollte die Steigung der Zwischenkurven nicht vollständig aus den Hauptkurven berechnet werden, sondern es sollten Informationen aus gemessenen Zwischenkurven in die Parameter eingehen.
- Unterschiedliche Adsorptions- und Desorptionszwischenkurven bei den empirischen Modellen können zwar den Kurvenverlauf besser wiedergeben, führen jedoch zu Driften bei wechselnden Randbedingungen (Abschnitt 5.1.5.2, Abbildung 128).
- Die Vorhersage der Hauptadsorption aus der gemessenen Hauptdesorption wird allgemein (unabhängig von Modellannahmen) umso besser, je mehr zusätzliche Informationen zur Verfügung stehen.
- Den ersten Platz bei den Modellen zur Vorhersage der Hauptdesorption hat das 2-Punkt-Parallelverschiebungsmodell (Pham et al., 2003, 2005). Zusätzlich benötigte Information: Zwei Punkte auf der Adsorption. Den zweiten Platz hat ein Modell von Mualem (1984b). Zusätzlich benötigte Information: Eine gemessene Scanning-Kurve.
- Bei empirischen Modellen kann es sinnvoll sein, für einige Größen (z.B. Abstand von Ad- und Desorptionkurve, Steigungsverhältnisse) Durchschnittswerte zu ermitteln, die für eine bestimmte Materialgruppe typisch sind. Die entsprechenden Werte können dann für die Parametrisierung weniger genau gemessener Materialien vorausgesetzt werden.

Im hygroskopischen Bereich sind dem Autor keine Vergleichsuntersuchungen unterschiedlicher Hysteresis-Modelle bekannt. Das von Parlange (1995a/b) und in dieser Arbeit parametrisierte Modell unabhängiger Domänen nach Pouloukassilis (1963) ohne Ähnlichkeitshypothese ist seiner Konzeption nach an den berechneten Stützstellen (0%, 35% RH, ...) jedoch genauer, als die in den oben dargestellten Vergleichen aufgeführten Domänenmodelle mit Ähnlichkeitshypothesen. Der Effekt abhängiger Domänen tritt im hygroskopischen Bereich nicht auf.<sup>127</sup> Dafür tritt zusätzlich der Effekt nicht-elementarer Domänen auf (z.B. Strukturveränderung durch Trocknung). Die dadurch entstandene Abweichung wurde in dieser Arbeit in günstigen bis normalen Fällen mit 5% – 13% ermittelt (vgl. Abschnitt 4.2.4.3).

Time (1998, S.134, Tabelle 6.1) zeigt aufgrund einer Literaturrecherche, dass es bei Holz möglich ist, feste typische Steigungen der Zwischenkurven im hygroskopischen Bereich zu verwenden (entsprechend einem linearen Modell), wobei allerdings im höherfeuchten Bereich > 75% RH eine grössere Steigung verwendet werden muss als im niederfeuchten Bereich.

## 5.2. Parametrisierung des thermodynamischen Modells

In diesem Abschnitt werden Porenwechselwirkungsenergie und Kondensationspotential aus den gemessenen Sorptionskurven bestimmt. Wie dies allgemein geht, wurde oben (Abschnitt 5.1.1.2) beschrieben.

In Abschnitt 4.2.4.2 wurden bereits für die gemessenen Materialien die Feuchteverteilungsfunktion bzw. das Feuchtespeichervermögen  $m_{wl,sat,ij}$  der elementaren Domänengruppen bestimmt. Die elementaren Domänengruppen  $(i, j)$  werden nun zu grösseren Gruppen zusammengefasst. Dadurch reduziert sich die Zahl der unabhängigen Feuchtegehalte. Bei dem hier durchgeführten Experiment gab es vier Feuchteintervalle 0-35% RH, 35-50 % RH, 50-80% RH, 80-92% RH für Adsorption und Desorption. Daraus ergeben sich unter Verwendung des Neel-Diagramms (Abschnitt 5.1.2) zehn elementare Domänengruppen. Man kann sich überlegen, dass es auf unterschiedliche Weise möglich ist, die elementaren Gruppen zu vier Gruppen mit unabhängigen Feuchtegehalten zusammenzufassen (siehe Abbildung 132). Die in der Abbildung dargestellten Gruppeneinteilungen von Domänen sind von links nach rechts durch folgende Eigenschaften gekennzeichnet:

- Gemeinsame Luftfeuchte der Entleerung  $\varphi_{2 \rightarrow 1}$
- Gemeinsame Luftfeuchte der Befüllung  $\varphi_{1 \rightarrow 2}$

<sup>127</sup> Der Effekt wäre höchstens zu erwarten bei Materialien die mikro- bis mesoporös sind und kein Makroporennetzwerk haben.

	0->35	35->50	50->80	80->92		0->35	35->50	50->80	80->92		0->35	35->50	50->80	80->92		0->35	35->50	50->80	80->92
92->80				0.000058	92->80				0.000058	92->80				0.000058	92->80				0.000058
80->50			0.000084	0.000000	80->50			0.000084	0.000000	80->50			0.000084	0.000000	80->50			0.000084	0.000000
50->35		0.000050	0.000027	0.000000	50->35		0.000050	0.000027	0.000000	50->35		0.000050	0.000027	0.000000	50->35		0.000050	0.000027	0.000000
35->0	0.000465	0.000013	0.000000	0.000000	35->0	0.000465	0.000013	0.000000	0.000000	35->0	0.000465	0.000013	0.000000	0.000000	35->0	0.000465	0.000013	0.000000	0.000000

Abbildung 132. Möglichkeiten der Zusammenfassung von elementaren Domänengruppen  $(i, j)$  zu vier Gruppen mit unabhängigen Gesamtfeuchtegehalten. Erläuterung siehe Text

- Gleich starke Hysterese  $t = \varphi_{1 \rightarrow 2} - \varphi_{2 \rightarrow 1}$
- Nichthysteretische Domänen und hysteretische Domänen mit gemeinsamer Luftfeuchte der Entleerung  $\varphi_{2 \rightarrow 1}$

Man macht sich anschaulich klar, dass in allen diesen Fällen *unabhängig von der Vorgeschichte des Systems* gilt:

- Sind in einer Gruppe weiter rechts stehende Domänen kondensiert, dann sind auch die weiter links stehenden elementaren Gruppen kondensiert.
- Sind in einer Gruppe weiter oben stehende Domänen kondensiert, dann sind auch die weiter unten stehenden Domänen gefüllt.

Für die nachfolgende Berechnung soll die zuletzt genannte Gruppeneinteilung gewählt werden. Der Gesamtfeuchtegehalt setzt sich dann aus den folgenden vier unabhängigen Wassergehalten zusammen:

$$m_{wl} = m_{wl, nohyst} + m_{wl, 35 \rightarrow 0} + m_{wl, 50 \rightarrow 35} + m_{wl, 80 \rightarrow 50} \quad (5.39)$$

Die Sättigungsfeuchtegehalte  $m_{wl, sat, ij}$  der elementaren Domänengruppen  $(i, j)$  werden bezeichnet, wie in Abbildung 133 dargestellt. Der Anstieg  $m_{wl}(\varphi)$  in den betrachteten Luftfeuchteintervallen,

	0->35	35->50	50->80	80->92
92->80				m14
80->50			m23	m24
50->35		m32	m33	m34
35->0	m41	m42	m43	m44

Abbildung 133. Gruppeneinteilung und Bezeichnung der Sättigungsfeuchtegehalte  $m_{wl, sat, ij}$  der elementaren Domänengruppen in der hier durchgeführten Rechnung

welcher eigentlich allmählich erfolgt, muss durch einen stufenförmigen Anstieg ersetzt werden. Anders ist die Konstruktion der thermodynamischen Energien und Potentiale leider nicht möglich.<sup>128</sup> Die Stufen sollen jeweils in der Mitte der Intervalle liegen:

$$\begin{aligned}
 0 &\leftrightarrow 35\% \text{ RH} & 17\% \text{ RH} &= 0.17 \\
 35 &\leftrightarrow 50\% \text{ RH} & 42\% \text{ RH} &= 0.42 \\
 50 &\leftrightarrow 80\% \text{ RH} & 65\% \text{ RH} &= 0.65 \\
 80 &\leftrightarrow 92\% \text{ RH} & 86\% \text{ RH} &= 0.86
 \end{aligned} \quad (5.40)$$

<sup>128</sup> Eine grössere Genauigkeit liesse sich durch Interpolation der Feuchteverteilung  $f_{mwl, ij}$  erreichen. Dann könnte z.B. statt einer 4x4-Matrix eine 8x8-Matrix der elementaren Domänengruppen verwendet werden. Dadurch würde die Feuchtesorptionsfunktion  $m_{wl}(\varphi)$  feinere Stufen erhalten. Allerdings würde auch die Zahl der unabhängigen Feuchtegehalte zur Beschreibung des Systemzustandes ansteigen. Für die hier durchgeführte Rechnung ist eine geringe Zahl von Stufen ausreichend; auf eine Interpolation wird verzichtet.

Die gesamte Porenwechselwirkungsenergie ist die Summe aus den Energien der vier Domänen-  
gruppen:

$$\Delta U_{\text{pores}} = \Delta U_{\text{pores}}(m_{w\ell, \text{nohyst}}) + \Delta U_{\text{pores}}(m_{w\ell, 35 \rightarrow 0}) + \Delta U_{\text{pores}}(m_{w\ell, 50 \rightarrow 35}) + \Delta U_{\text{pores}}(m_{w\ell, 80 \rightarrow 50}) \quad (5.41)$$

Die Energien der vier Domänengruppen ergeben sich wiederum als Summe der Energien der darin enthaltenen elementaren Gruppen  $(i, j)$ . Wie in Abschnitt 5.1.1.2 beschrieben, werden für die Porenwechselwirkungsenergie der elementaren Gruppen  $(i, j)$  Dreiecksfunktionen verwendet. Die aus den Messungen nicht zu bestimmenden Übergangsfeuchtegehalte  $m_{w\ell, 12}$  sollen genau in der Mitte zwischen den Feuchtegehalten  $m_{w\ell, 1}$  und  $m_{w\ell, 2}$  liegen.

Am einfachsten ist die Porenwechselwirkungsenergie der Gruppe  $(80 \rightarrow 50)$  zu berechnen, da sie nur aus einer elementaren Domänengruppe besteht. Sie ergibt sich durch direktes Einsetzen in die Dreiecksformel Gl.(5.5):

$$\Delta u_{\text{pores}, w\ell, 80 \rightarrow 50} = \begin{cases} R_w T_0 \cdot \ln(0.86) \cdot m_{w\ell}; & 0 < m_{w\ell} < \frac{m_{24}}{2} \\ R_w T_0 \cdot \left( \ln(0.86) \cdot \left( \frac{m_{24}}{2} \right) + \ln(0.65) \cdot \left( m_{w\ell} - \frac{m_{24}}{2} \right) \right); & \frac{m_{24}}{2} < m_{w\ell} < m_{24} \end{cases} \quad (5.42)$$

Die anderen Porenwechselwirkungsenergien haben komplexere Ausdrücke, aber sie ergeben sich ebenfalls aus der Dreiecksformel. Da die Darstellung einer hysteretischen Porenwechselwirkungsenergie für konkret gemessene Materialien doch eine erhebliche Neuerung darstellt, sollen die entsprechenden Formeln ausnahmsweise einmal nicht in den Anhang verschoben werden.

Die Porenwechselwirkungsenergie der zweiten Gruppe  $(50 \rightarrow 35)$  beträgt:

$$\begin{aligned} \Delta u_{\text{pores}, w\ell, 50 \rightarrow 35}(m_{w\ell}) & \quad (5.43) \\ &= R_w T_0 \cdot \ln(0.65) \cdot m_{w\ell} \\ & \quad 0 < m_{w\ell} < \frac{m_{33}}{2} \\ &= R_w T_0 \cdot \left( \ln(0.65) \cdot \frac{m_{33}}{2} + \ln(0.42) \cdot \left( m_{w\ell} - \frac{m_{33}}{2} \right) \right) \\ & \quad \frac{m_{33}}{2} < m_{w\ell} < m_{33} \\ &= R_w T_0 \cdot \left( \ln(0.65) \cdot \frac{m_{33}}{2} + \ln(0.42) \cdot \frac{m_{33}}{2} + \ln(0.86) \cdot (m_{w\ell} - m_{33}) \right) \\ & \quad m_{33} < m_{w\ell} < m_{33} + \frac{m_{34}}{2} \\ &= R_w T_0 \cdot \left( \ln(0.65) \cdot \frac{m_{33}}{2} + \ln(0.42) \cdot \frac{m_{33}}{2} + \ln(0.86) \cdot \frac{m_{34}}{2} + \ln(0.42) \cdot \left( m_{w\ell} - m_{33} - \frac{m_{34}}{2} \right) \right) \\ & \quad m_{33} + \frac{m_{34}}{2} < m_{w\ell} < m_{33+34} \end{aligned}$$

Die Porenwechselwirkungsenergie der dritten Gruppe ( $35 \rightarrow 0$ ) beträgt:

$$\Delta u_{\text{pores},w\ell,35 \rightarrow 0}(m_{w\ell}) \quad (5.44)$$

$$= R_w T_0 \cdot \ln(0.42) \cdot m_{w\ell}$$

$$0 < m_{w\ell} < \frac{m_{42}}{2}$$

$$= R_w T_0 \cdot \left( \ln(0.42) \cdot \frac{m_{42}}{2} + \ln(0.17) \cdot \left( m_{w\ell} - \frac{m_{42}}{2} \right) \right)$$

$$\frac{m_{42}}{2} < m_{w\ell} < m_{42}$$

$$= R_w T_0 \cdot \left( \ln(0.42) \cdot \frac{m_{42}}{2} + \ln(0.17) \cdot \frac{m_{42}}{2} \right. \\ \left. + \ln(0.65) \cdot (m_{w\ell} - m_{42}) \right)$$

$$m_{42} < m_{w\ell} < m_{42} + \frac{m_{43}}{2}$$

$$= R_w T_0 \cdot \left( \ln(0.42) \cdot \frac{m_{42}}{2} + \ln(0.17) \cdot \frac{m_{42}}{2} + \ln(0.65) \cdot \frac{m_{43}}{2} \right. \\ \left. + \ln(0.17) \cdot \left( m_{w\ell} - m_{42} - \frac{m_{43}}{2} \right) \right)$$

$$m_{42} + \frac{m_{43}}{2} < m_{w\ell} < m_{42+43}$$

$$= R_w T_0 \cdot \left( \ln(0.42) \cdot \frac{m_{42}}{2} + \ln(0.17) \cdot \frac{m_{42}}{2} + \ln(0.65) \cdot \frac{m_{43}}{2} \right. \\ \left. + \ln(0.17) \cdot \frac{m_{43}}{2} + \ln(0.86) \cdot (m_{w\ell} - m_{42+43}) \right)$$

$$m_{42+43} < m_{w\ell} < m_{42+43} + \frac{m_{44}}{2}$$

$$= R_w T_0 \cdot \left( \ln(0.42) \cdot \frac{m_{42}}{2} + \ln(0.17) \cdot \frac{m_{42}}{2} + \ln(0.65) \cdot \frac{m_{43}}{2} \right. \\ \left. + \ln(0.17) \cdot \frac{m_{43}}{2} + \ln(0.86) \cdot \frac{m_{44}}{2} \right. \\ \left. + \ln(0.17) \cdot \left( m_{w\ell} - m_{42+43} - \frac{m_{44}}{2} \right) \right)$$

$$m_{42+43} + \frac{m_{44}}{2} < m_{w\ell} < m_{42+43+44}$$

Die Porenwechselwirkungsenergie für die vierte nichthysteretische Gruppe (*nohyst*) beträgt:

$$\Delta u_{\text{pores},w\ell,\text{nohyst}} \quad (5.45)$$

$$\begin{aligned}
&= R_w T_0 \cdot \ln(0.17) \cdot m_{w\ell} \\
&\quad 0 < m_{w\ell} < m_{41} \\
&= R_w T_0 \cdot (\ln(0.17) \cdot m_{41} + \ln(0.42) \cdot (m_{w\ell} - m_{41})) \\
&\quad m_{41} < m_{w\ell} < m_{41+32} \\
&= R_w T_0 \cdot \left( \ln(0.17) \cdot m_{41} + \ln(0.42) \cdot m_{32} \right. \\
&\quad \left. + \ln(0.65) \cdot (m_{w\ell} - m_{41+32}) \right) \\
&\quad m_{41+32} < m_{w\ell} < m_{41+32+23} \\
&= R_w T_0 \cdot \left( \ln(0.17) \cdot m_{41} + \ln(0.42) \cdot m_{32} \right. \\
&\quad \left. + \ln(0.65) \cdot m_{23} + \ln(0.86) \cdot (m_{w\ell} - m_{41+32+23}) \right) \\
&\quad m_{41+32+23} < m_{w\ell} < m_{41+32+23+14}
\end{aligned}$$

Funktionsparameter sind nur die Referenztemperatur, z.B.  $T_0 = 293 \text{ K}$ , die Gaskonstante von Wasser  $R_w = 461.25 \text{ J/kgK}$  und die Sättigungsfeuchtegehalten  $m_{ij}$  der elementaren Domänenengruppen. Die Sättigungsfeuchtegehalten wurden in Abschnitt 4.2.4.2 bestimmt und sind in Anhang A.2.4 („Domain capacities“) für alle Materialien angegeben.

In Abbildung 134 sind die berechneten Porenwechselwirkungsenergien der vier Domänenengruppen für das Beispielmaterialeichenholz (reguläre, ausgeprägte Hysteresis) wiedergegeben. Man sieht, dass der Beitrag der nichthyseretischen Domänen zur Porenwechselwirkungsenergie  $\Delta u_{\text{pores,nohyst}}$  (unten rechts) genau so aussieht, wie in Abschnitt 5.1.1.1 allgemein beschrieben wurde.

Die hysteretischen Domänen liefern eine aus Stufen bestehende Porenwechselwirkungsenergie. Jede Stufe entspricht der Dreiecksfunktion einer Domänenengruppe. Wie sogleich gezeigt werden wird, ergeben sich daraus mehrere Minima des Kondensationspotentials und somit Hysteresis.

Da die vier Domänenengruppen unabhängig sind, lassen sich Kondensationspotentiale für jede Domänenengruppe einzeln angeben und genau wie bei der Energie ergibt sich das Kondensationspotential des Gesamtsystems aus einer Summe:

$$\begin{aligned}
\Phi_{TD,\ell} &= \Phi_{TD,\ell}(T_0, \varphi, m_{w\ell,\text{nohyst}}) + \Phi_{TD,\ell}(T_0, \varphi, m_{w\ell,35 \rightarrow 0}) \\
&\quad + \Phi_{TD,\ell}(T_0, \varphi, m_{w\ell,50 \rightarrow 35}) + \Phi_{TD,\ell}(T_0, \varphi, m_{w\ell,80 \rightarrow 50})
\end{aligned} \tag{5.46}$$

Wenn die einzelnen Kondensationspotentiale extremal werden, muss auch die Summe extremal werden. Unter Verwendung der allgemeinen Formel (5.3) aus Abschnitt 5.1.1.2 ergibt sich offensichtlich:

$$\begin{aligned}
&\Phi_{TD,\ell}(T_0, \varphi, m_{w\ell,\text{nohyst}}) \\
&= M_m \cdot \left[ -R_w T_0 \cdot \ln(\varphi) \cdot m_{w\ell,\text{nohyst}} + \Delta u_{\text{pores},\ell}(m_{w\ell,\text{nohyst}}) \right] \\
&\Phi_{TD,\ell}(T_0, \varphi, m_{w\ell,80 \rightarrow 50}) \\
&= M_m \cdot \left[ -R_w T_0 \cdot \ln(\varphi) \cdot m_{w\ell,80 \rightarrow 50} + \Delta u_{\text{pores},\ell}(m_{w\ell,80 \rightarrow 50}) \right] \\
&\dots
\end{aligned} \tag{5.47}$$



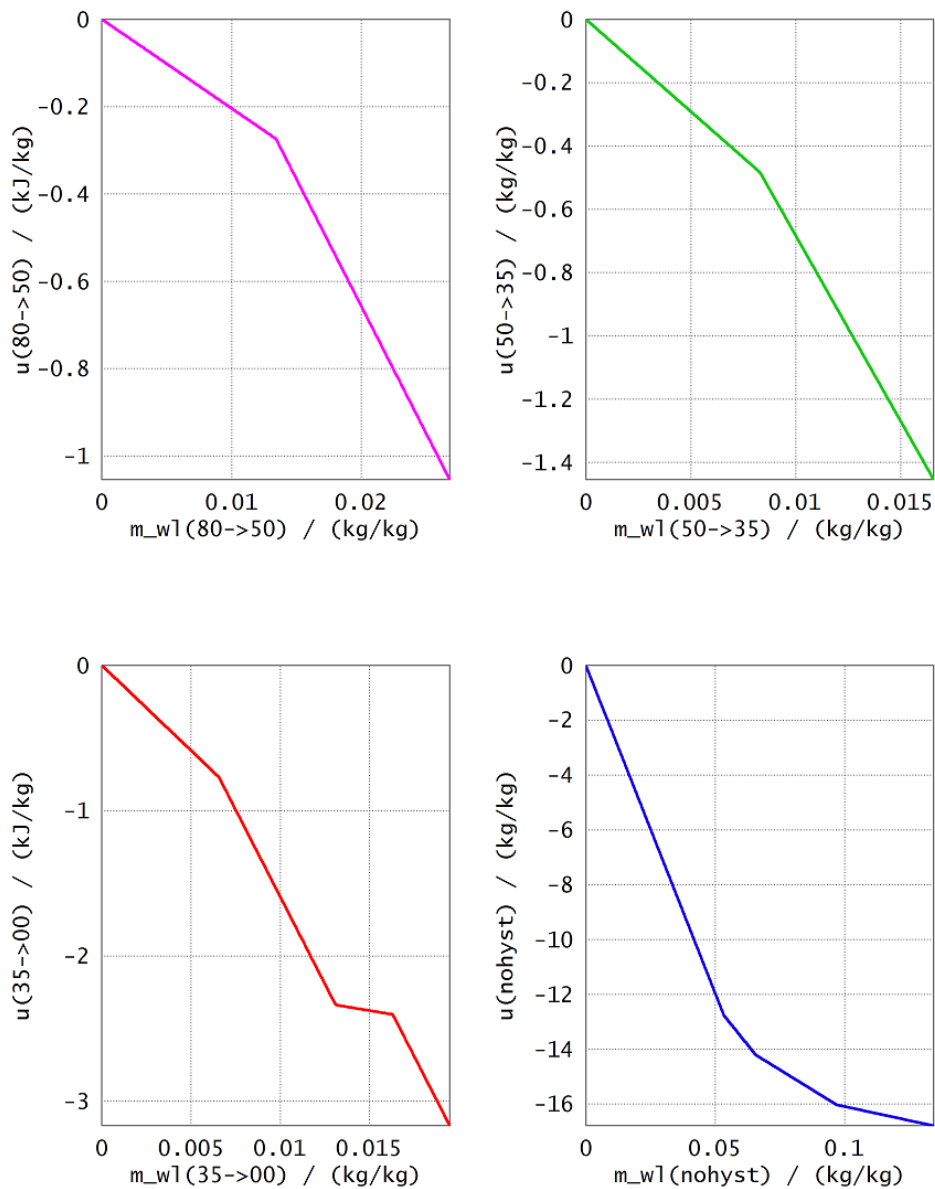


Abbildung 134. Porenwechselwirkungsenergien in J/kg in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt in kg/kg für das Material Eichenholz. Dargestellt sind die Anteile der vier Domänengruppen in Abhängigkeit ihrer jeweiligen Feuchtegehalte.

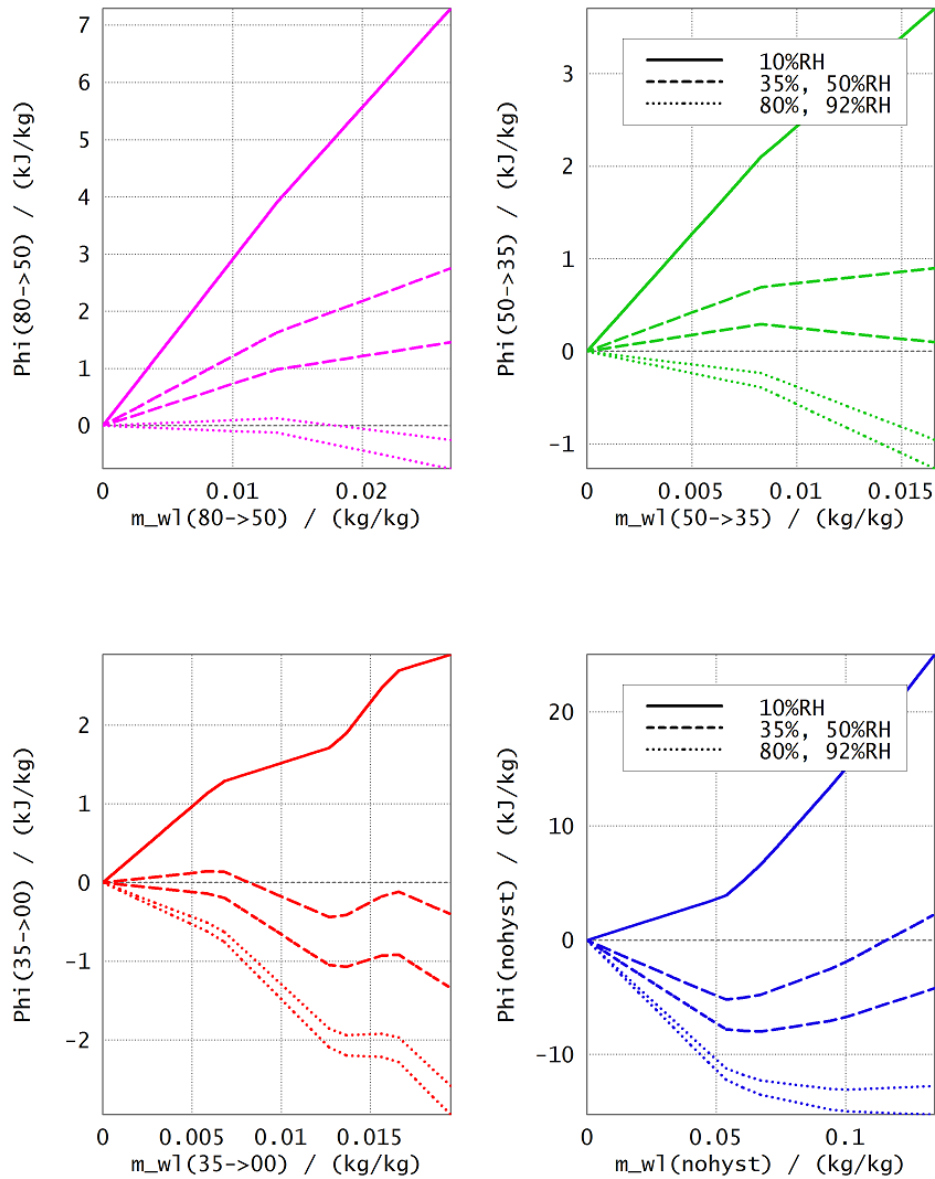


Abbildung 135. Thermodynamische Kondensationspotentiale in J/kg der vier Domänengruppen in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt in kg/kg für das Material Eichenholz.

Die Abbildung 135 zeigt die vier Kondensationspotentiale bezogen auf die Trockenmasse  $M_m$  als Funktionenschar in Abhängigkeit der relativen Feuchte  $\varphi$ . Das thermodynamische Potential der nichthysteretischen Domänengruppe (unteres rechtes Bild) hat bei allen relativen Luftfeuchten ein eindeutiges Minimum mit einem dazugehörigen Gleichgewichts-Feuchtegehalt  $m_{wl}(\varphi)$ . Die übrigen hysteretischen Gruppen haben bei bestimmten relativen Luftfeuchten mehrere Minima mit dazugehörigen Gleichgewichtsfeuchtegehalten. Die Hauptadsorption (Kurve mit minimalem Feuchtegehalt) zu einer bestimmten Luftfeuchte  $\varphi$  ergibt sich, wenn man zu dieser Luftfeuchte die am weitesten links liegenden Minima der thermodynamischen Potentiale betrachtet, und die entsprechenden Gleichgewichtsfeuchtegehalte aller Gruppen bestimmt und aufaddiert. Die Hauptdesorption (Kurve mit maximalem Feuchtegehalt) ergibt sich, wenn man die Feuchtegehalte der am weitesten rechts liegenden Minima aufaddiert.

Man kann mit den dargestellten Kondensationspotentialen auch das zeitabhängige Verhalten des Systems anschaulich erklären, wie dies ja bereits in der Einleitung (Abschnitt 1.4) angedeutet wurde. Darauf soll weiter unten im Abschnitt zur zeitabhängigen Hysterese wieder eingegangen werden.

### 5.3. Parametrisierung der hygroscopischen Sorptionskurven

#### 5.3.1. Hygroscopische Ad- und Desorptionskurven

Im hygroscopischen Bereich liegen nach den durchgeführten Experimenten die Hauptkurven (sowohl Ad- als auch Desorption), gemessen bei fünf relativen Luftfeuchten vor. Nach der bereits durchgeführten Korrektur durch das Modell unabhängiger elementarer Domänen (Abschnitt 4.2.4.2) beschreiben die Messpunkte sich eine geschlossene Schleife, welche beim trockenen Zustand  $m_{wl} = 0$  beginnt und bei der hygroscopischen Feuchte  $m_{wl,hyg}$  endet. Es wird kein weiteres Hysterese-Modell mehr benötigt.

Die Messpunkte sollen nun durch glatte Funktionen interpoliert werden. Es wird davon ausgegangen, dass hierfür die nichthysteretischen Sorptionsisothermen verwendet werden können (Abschnitt 5.1.4, Anhang A.3.1.1). Ausserdem können mehrmodale Kurven verwendet werden (Anhang A.3.1.3). Als Beispiel wurde die mehrmodale Gauss-Funktion (Grunewald und Bomberg, 2003) in 2-modaler Form ausgewählt.

Nachfolgend ist die Anpassung der ausgewählten Funktionen an die Messwerte (Hauptadsorption und -desorption) von Eichenholz dargestellt. Die Anpassung erfolgte mit dem Programm von Grothmann (2010). Es wurde ein Skript erstellt, welches die Materialkennwerte einliest, Grafiken erstellt und die berechneten Kurvenparameter ausgibt. Dieses Skript ist vollständig in Anhang A.3.9 abgedruckt.

Die Kurvenanpassung erfolgt wie üblich über die Minimierung der gemittelten quadratischen Abweichungen ( $msq = \text{mean square}$ ), definiert als

$$msq = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N (m_{wl,meas,i} - m_{wl,calc,i})^2 \quad (5.48)$$

Die Anpassung unterschiedlicher Sorptionsfunktionen an Messwerte wird als Regressionsproblem bezeichnet. Je nach Funktion ist es linear oder nichtlinear. In Anhang A.3.5 wird ein kurzer Überblick über Regressionsprobleme gegeben und es wird dargestellt, inwieweit die Methode der kleinsten Quadrate für die Anpassung geeignet ist.

Vom Anpassungsverfahren ist das Bewertungsverfahren zu unterscheiden. Neben der visuellen Beurteilung kommen die berechnete quadratische Abweichung, aber auch Absolutwerte, gewichtete Absolutwerte oder das sog. Bestimmtheitsmaß  $R^2$  in Frage. Das wird ebenfalls in Anhang A.3.5 genauer dargestellt. In den Modellvergleichen von Viaene et al. (1994) und Pham et al. (2005) ergeben sich ähnliche Beurteilungen auch bei unterschiedlichen Bewertungsmaßstäben.

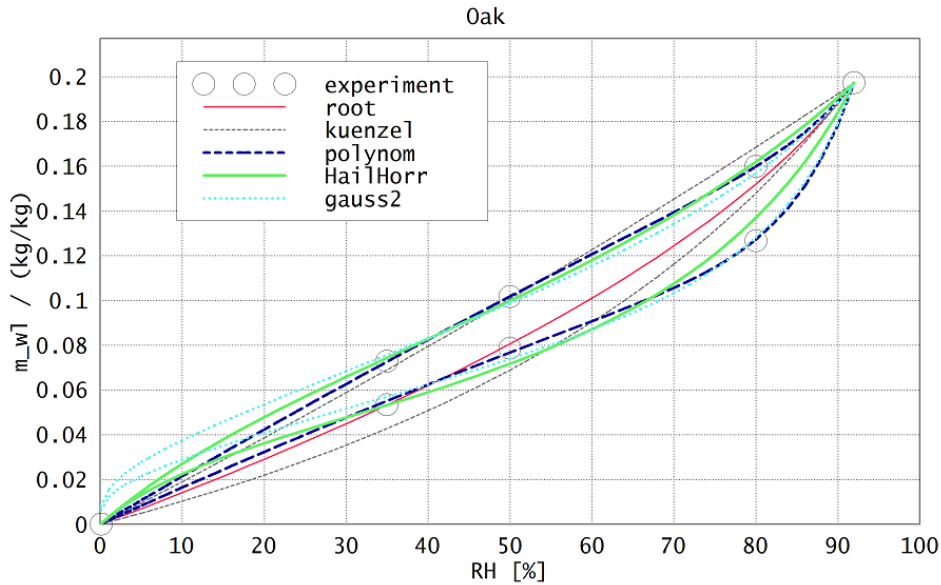


Abbildung 136. Anpassung unterschiedlicher Sorptionsisothermen an die gemessene Hauptadsorption und desorption von Eichenholz. Aufgetragen ist jeweils der Feuchtegehalt in kg/kg über der relativen Luftfeuchte in %.

Hier soll die Güte der Anpassung mit dem Bestimmtheitsmass  $R^2$  beurteilt werden. Für das dargestellte Material Eichenholz ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 \text{Root ads/des: } &0.9710/0.9625 \\
 \text{Kuenzel ads/des: } &0.9704/0.9962 \\
 \text{Poly ads/des: } &0.99967/0.999958 \\
 \text{HailHorr ads/des: } &0.9931/0.9996 \\
 \text{Gauss2 ads/des: } &0.9965/0.9961
 \end{aligned} \tag{5.49}$$

Die Zahlen sind wie folgt zu lesen: Durch die angepasste Wurzelfunktion (root) werden die Messwerte der Adsorption (ads) zu 97.10% erklärt.

Visuell und nach dem Vergleich der Bestimmtheitsmasse ergibt sich übereinstimmend die folgende Einschätzung:

Die beiden einfachen Sorptionskurven: Wurzelfunktion („root“, 1 Fitparameter) und Funktion nach Kuenzel (2005) („Kuenzel“, 2 Fitparameter) liegen der Größenordnung nach im richtigen Bereich. Sie können allerdings den Anfangsanstieg der Kurve nicht wiedergeben. Die Funktion „Root“ hat nach Festlegung des Kurvenendpunktes ( $m_{wl,hyg}$ ,  $\varphi_{hyg}$ ) keinen freien Parameter mehr. Daher kann sie keine unterschiedlichen Kurven für Ad- und Desorption liefern. Die Funktion nach Kuenzel kann über einen verbliebenen Parameter die Stärke der Hysterese einstellen.

Die Hailwood-Horrobin-Funktion („HH“, 3 Fitparameter) und die 2-modale Gauss-Funktion („Gauss“, 6 Fitparameter) können den sigmoidalen Kurvenverlauf einschliesslich des Anfangsanstiegs besser wiedergeben. Sie haben eine deutlich kleinere quadratische Abweichung. Die Gauss-Funktion hat im Verhältnis zur Zahl der Messwerte eigentlich zu viele Parameter. Es ist auch nicht klar, ob bei der Anpassung die optimale Kombination der Parameter gefunden wurde.<sup>129</sup>

<sup>129</sup> Die multimodalen Funktionen werden dann günstiger, wenn auch der überhygroskopische Bereich berücksichtigt wird.

Die beste Anpassung liefert die Polynomfunktion („poly“, 4 Fitparameter). Sowohl optisch wie auch bezüglich der quadratischen Abweichungen liegt sie am dichtesten an der Messung. Sie gibt den steilen Verlauf der Adsorptionskurve zwischen 80% und 92% RH einwandfrei wieder. Auch die Parameter können besonders leicht eingestellt werden: Der erste Parameter reguliert den Anstieg am Kurvenanfang ( $\varphi = 0\%$  RH), der zweite (negative) Parameter die Abflachung in der Mitte und der dritte und vierte Parameter den steilen Verlauf am Kurvenende.

In Abbildung 137 ist als weiteres, schwieriger anzupassendes Beispiel der Ziegel Wienerberger dargestellt. Die Ad- und Desorptionsisothermen von Ziegel Wienerberger haben einen stärker

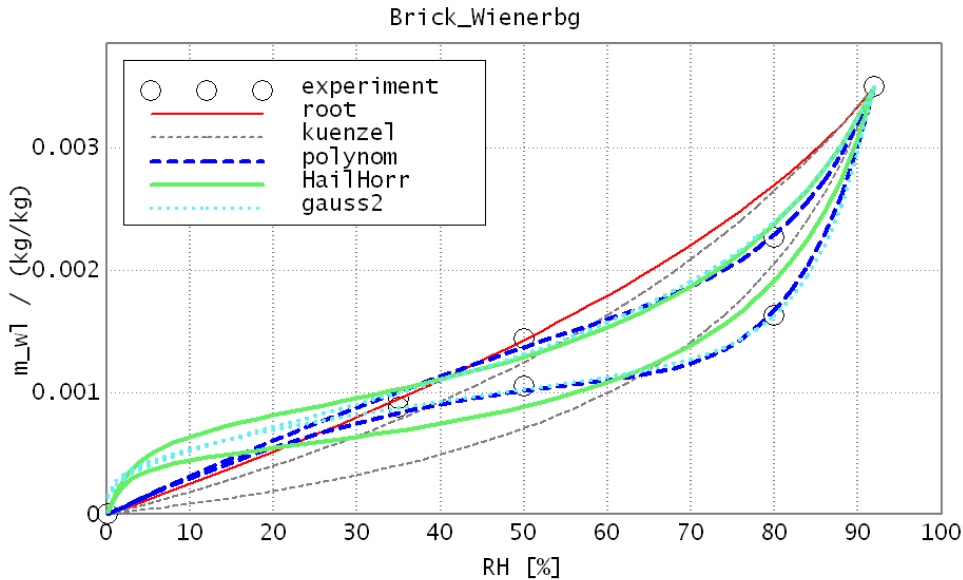


Abbildung 137. Anpassung unterschiedlicher Sorptionsisothermen an die gemessene Hauptadsorption und -desorption von Ziegel „Wienerberger“. Aufgetragen ist jeweils der Feuchtegehalt in kg/kg über der relativen Luftfeuchte in %.

S-förmigen Verlauf, als die Sorptionsisotherme von Eichenholz und sind schwieriger anzupassen. Hysteresis gibt es nur im mittleren und höherfeuchten Bereich. Alle Funktionen ausser dem Polynom und der Gauss-Funktion haben Schwierigkeiten, den Messpunkt der Adsorption bei 80% RH zu erreichen. Die Bestimmtheitsmasse  $R^2$  lauten in diesem Fall:

$$\begin{aligned}
 \text{Root ads/des: } &0.810/0.972 \\
 \text{Kuenzel ads/des: } &0.924/0.969 \\
 \text{Poly ads/des: } &0.99929/0.9985 \\
 \text{HailHorr ads/des: } &0.978/0.9938 \\
 \text{Gauss2 ads/des: } &0.9961/0.9919
 \end{aligned}
 \tag{5.50}$$

Sie sind kleiner als beim Eichenholz.

Die Kurvenanpassung wurde bei allen gemessenen Materialien gemacht. Es ergaben sich im Wesentlichen die gleichen Schlussfolgerungen: Am besten schneidet das Polynom ab, gefolgt von

Im hygroskopischen Bereich alleine ist für die Gauss-Funktion auch problematisch, dass die Porengrößenverteilung bei der maximalen hygroskopischen Feuchte  $\varphi_{hyg}$  abbricht.

der Gauss-Funktion und der Hailwood-Horrobin-Funktion. Die Fitfunktionen mit weniger als drei Parametern sind weniger genau.<sup>130</sup>

Für die Polynomfunktion

$$m_{wl}(\varphi) = C_1 \cdot \varphi + C_2 \cdot \varphi^2 + C_3 \cdot \varphi^3 \quad (5.51)$$

gibt die Tabelle 14 die ermittelten Parameter der Sorptionskurven an.

Polynom Fit: Adsorption		C1	C2	C3	n3
1	Ziegel Jöns	0.00172	-0.00125	0.00035	8
2	Ziegel Wienerbg.	0.00323	-0.00243	0.00596	10
3	Kalksandstein	0.01776	-0.00937	0.04157	15
4	Kalziumsilikat	0.02205	-0.01252	0.01153	10
5	Porenbeton Xella	0.04616	-0.03609	0.02976	10
6	Klimaputz Tubag	0.02202	-0.01092	0.05578	15
7	Lehmmörtel	0.02373	-0.00210	0.02599	13
8	Fichte	0.17693	-0.02576	0.19810	13
9	Buche	0.16414	-0.01916	0.25651	13
10	Eiche	0.16669	-0.02637	0.19594	13
Polynom Fit: Desorption		C1	C2	C3	n3
1	Ziegel Jöns	0.00182	-0.00138	0.00038	8
2	Ziegel Wienerbg.	0.00323	-0.00098	0.00315	10
3	Kalksandstein	0.01796	-0.00708	0.03416	15
4	Kalziumsilikat	0.02407	-0.01327	0.00872	10
5	Porenbeton Xella	0.04827	-0.03813	0.02928	10
6	Klimaputz Tubag	0.02227	-0.00659	0.04216	15
7	Lehmmörtel	0.02751	-0.00217	0.01591	13
8	Fichte	0.22577	-0.03061	0.07742	13
9	Buche	0.20132	-0.00719	0.08945	13
10	Eiche	0.21683	-0.02640	0.05965	13

Tabelle 14. Parameter der Polynomfunktion nach Anpassung an gemessene Hauptadsorption und Hauptdesorption der untersuchten Materialien (Messung korrigiert nach dem Modell unabhängiger Domänen)

Die angegebenen Parameter  $C_1, C_2, C_3$  werden später ggf. noch mit einem Korrekturfaktor multipliziert, damit die hygroskopischen Sorptionskurven zu den überhygroskopischen Kurven passen (Abschnitt 5.4.1).

### 5.3.2. Hygroskopische Zwischenkurven

Genauso wie die Hauptkurven sind auch die Zwischenkurven im hygroskopischen Bereich durch die Messung und die Korrektur / Ergänzung mit dem Modell unabhängiger elementarer Domänen mit grösstmöglicher Genauigkeit an den jeweiligen Messstellen (0%, 35%, 50% RH,...) gegeben.

Auch für die Zwischenkurven ist nun ein weiteres Modell anzuwenden, um zu glatten und einfach beschreibbaren Kurven zu gelangen. Dabei können die allgemeinen Schlussfolgerungen verwendet werden, welche sich aus dem Vergleich unterschiedlicher Hysteresis-Modelle in der Literatur ergeben haben (Abschnitt 5.1.6.6). Es wird folgender Entwurf gemacht:

<sup>130</sup> Die Bewertung der Modellfunktionen bezieht sich auf die hier durchgeführte Messung. Ohne Weiteres kann sie nicht pauschalisiert werden; z.B. hat auch die Auswahl der Messpunkte (0%, 35%, 50%, 80%, 92% RH) einen Einfluss.

- Für eine numerische Simulation ist es am sinnvollsten, wenn nur minimale Informationen über den aktuellen Zustand erforderlich sind, um den Kurvenverlauf zu bestimmen, im günstigsten Fall nur aktuelle Luftfeuchte  $\varphi$  oder Kapillardruck  $p_c$  und Feuchtegehalt  $m_{wl}$ . Damit bietet sich ein lineares Modell oder ein Steigungsmodell an.
- Das lineare Modell ist etwas ungünstiger, weil auch der Abzweigungspunkt der primären Kurve benötigt wird. Ausserdem ist die Definition „Linearität“ abhängig vom gewählten Feuchtepottential (s. Abschnitt 5.1.6.5).
- Es sollte in minimalem Umfang Information aus den gemessenen Zwischenkurven in die berechneten Zwischenkurven eingehen.
- Bei Steigungsmodellen ergibt sich automatisch, dass die Zwischenkurven steiler werden, wenn auch die Hauptkurven steiler sind. Wenn das lineare Modell von Time mit zwei konstanten Steigungen in den Bereichen 0% ... 75% RH und 75% RH ... 92% RH auskommt, dann benötigt man bei einem Steigungsmodell vielleicht nur einen Parameter.
- Aufgrund des Drifteffektes bei wechselnden Rand- bzw. Klimabedingungen sind unterschiedliche Zwischenkurven für Ad- und Desorption nicht unbedingt genauer als identische Kurven. Anders ausgedrückt, wenn Ad- und Desorptionszwischenkurven dem Verlauf der genauen, primären Kurven aus dem Modell unabhängiger Domänen folgen, dann geht dieser Vorteil wieder verloren, wenn die Kurven höherer Ordnung (sekundär, tertiär...) nicht ebenfalls diesem Modell folgen.

Nach diesen Überlegungen soll die Steigung der Zwischenkurven proportional zur Steigung der Hauptkurven angenommen werden. Ad- und Desorptionskurven werden identisch gewählt. Es wird daher in dieser Arbeit als Steigungsmodell für die Ad- und Desorptionszwischenkurven vorgeschlagen:

$$\boxed{\frac{dm_{wl}}{d\varphi} = \alpha(\varphi) \cdot \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{dm_{wl,ads}}{d\varphi} + \frac{dm_{wl,des}}{d\varphi} \right)} \quad (5.52)$$

Der Steigungsfaktor  $\alpha(\varphi)$  ist das Steigungsverhältnis von Zwischen- und Hauptkurven. Wenn – wie im regulären Fall angenommen wird – die Zwischenkurven flacher verlaufen, als die Hauptkurven, dann muss er zwischen 0 und 1 bzw. zwischen 0% und 100% liegen.

Im hier vorliegenden Fall ist es in der Tat sehr gut möglich, den Steigungsparameter aus der Messung zu parametrisieren. Die Abbildung 138 zeigt, wie dies gemacht wird, wiederum beim Material Eichenholz. Von den in der Abbildung dargestellten primären Zwischenkurven können die Kurvenabschnitte 1-4 zur Bestimmung des Steigungsfaktors  $\alpha$  verwendet werden. Diese geben den flacheren Teil der Sorptions-Zwischenkurven wieder. Die Kurvenabschnitte 5 und 6 zeigen, wie sich die primären Sorptionskurven an die Hauptadsorption bzw. an die Hauptdesorption anschließen. Diese Kurvenabschnitte werden zur Bestimmung von  $\alpha(\varphi)$  *nicht* verwendet.

$\alpha$  wird nun wie folgt aus der Messung bestimmt:

$$\begin{aligned} \alpha &\equiv \frac{\left( \Delta m_{wl,prim\_ads} / \Delta\varphi + \Delta m_{wl,prim\_des} / \Delta\varphi \right) / 2}{\left( \Delta m_{wl,ads} / \Delta\varphi + \Delta m_{wl,des} / \Delta\varphi \right) / 2} \\ &= \frac{\Delta m_{wl,prim\_ads} + \Delta m_{wl,prim\_des}}{\Delta m_{wl,ads} + \Delta m_{wl,des}} \end{aligned} \quad (5.53)$$

Die nachfolgende Tabelle gibt den nach dieser Formel bestimmten Steigungsfaktor  $\alpha$  für alle gemessenen Materialien an. Die Bestimmung kann sowohl für das Intervall  $\Delta\varphi = 35 - 50\%$  RH als auch für das Intervall  $\Delta\varphi = 50 - 80\%$  RH erfolgen.

Wie man sieht, liegt der Steigungsfaktor  $\alpha$  für die unterschiedlichen Materialien in der Grössenordnung von 50-80%. Es sei daran erinnert, dass der Steigungsfaktor unabhängig von der Wahl



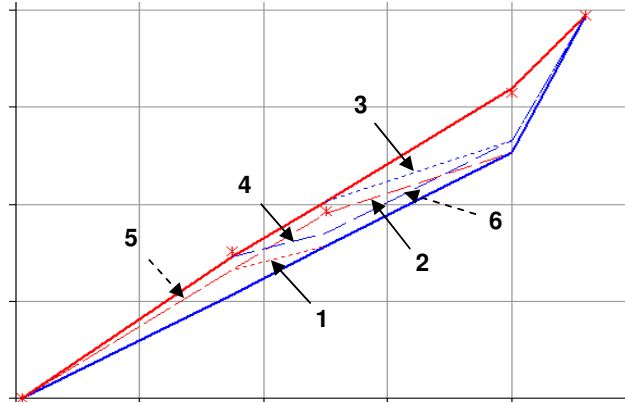


Abbildung 138. Sorptionsisothermen von Eiche nach Anwendung des Modells der unabhängigen Domänen. Abschnitte von primären Zwischenkurven, welche zur Parametrisierung des Modells verwendet werden, sind gekennzeichnet (siehe Text).

Parameter $\alpha$		$\alpha(35 - 50)$	$\alpha(50 - 80)$	$\alpha_{avg}$
1	Ziegel Jöns	71%	86%	79%
2	Ziegel Wienerbg.	51%	58%	55%
3	Kalksandstein	65%	68%	66%
4	Kalziumsilikat	64%	68%	66%
5	Porenbeton Xella	70%	82%	76%
6	Klimaputz Tubag	55%	65%	60%
7	Lehmmörtel	57%	72%	64%
8	Fichte	51%	65%	58%
9	Buche	52%	62%	57%
10	Eiche	45%	59%	52%

Tabelle 15. Steigungsfaktor  $\alpha$  für alle gemessenen Materialien bestimmt aus den gemessenen Sorptionsisothermen nach Anwendung des Modells unabhängiger Domänen

des Feuchtesorptionspotentials ist ( $\varphi, h, p_c, \log h$  usw.) Er ist auch unabhängig von der Wahl der Einheit für die sorbierte Wassermenge (gravimetrischer, volumetrischer oder massenbezogener Feuchtegehalt).

Eine einfache physikalische Interpretation ist das Feuchtepuffervermögen. Dieses beschreibt, wie viel Feuchte ein Material bei einer Schwankung der relativen Luftfeuchte aufnehmen bzw. abgeben kann. Nichthysteretisch entspricht es der Steigung von Hauptadsorption bzw. -desorption. Berücksichtigt man die Hysterese und betrachtet Schwankungen in den Feuchteintervallen 35-50% RH oder 50-80% RH, so entnimmt man den Werten für den Steigungsfaktor, dass das Feuchtepuffervermögen 50-80% des Wertes beträgt, der nach den nichthysteretischen Modellen vorhergesagt wird. Für alle Materialien scheint der Steigungsfaktor  $\alpha$  im höherfeuchten Intervall etwas grösser zu werden. Glücklicherweise legen die eher geringen Differenzen jedoch nahe, dass es möglich ist, die Funktion  $\alpha(\varphi)$ , einfach durch den Mittelwert  $\alpha_{avg}$  zu ersetzen.

Bei konstantem Steigungsfaktor kann man die Formel auch leicht integrieren: Man befinde sich an einem Punkt ( $m_{w\ell,0}, \varphi_0$ ) zwischen den beiden Sorptionskurven. Ändert sich nun die relative

Luftfeuchte vom Wert  $\varphi_0$  auf den Wert  $\varphi$ , so ergibt sich:

$$\begin{aligned} m_{wl}(\varphi, \varphi_0, m_{wl,0}) &= m_{wl,0} + \frac{1}{2} \int_{\varphi_0}^{\varphi} \alpha \cdot \left( \frac{dm_{wl,ads}}{d\varphi} + \frac{dm_{wl,des}}{d\varphi} \right) \cdot d\varphi \\ &= m_{wl,0} + \frac{1}{2} \alpha \cdot \left( m_{wl,ads}(\varphi) - m_{wl,ads}(\varphi_0) \right. \\ &\quad \left. + m_{wl,des}(\varphi) - m_{wl,des}(\varphi_0) \right) \end{aligned} \quad (5.54)$$

Der Verlauf der Zwischenkurve ist eine direkte Funktion des Verlaufes der Hauptkurven. In Abbildung 139 wird das sich ergebende glatte Sorptionskurvensystem für das Beispielmaterialeichenholz dargestellt. Es ergibt sich eine gute Qualitätskontrolle, wenn man dieses glatte Sorp-

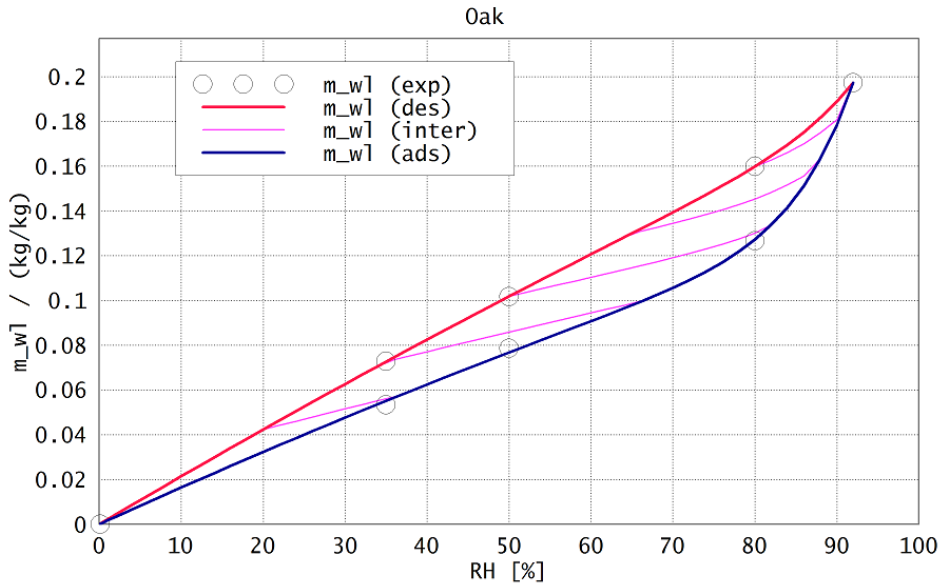


Abbildung 139. Hysteretisches Sorptionskurvensystem von Eichenholz. Messpunkte: Adsorption und Desorption. Dicke Linien: Anpassung von Hauptadsorption und Hauptdesorption mit der Polynomfunktion. Dünne Linien: Hysteretische Zwischenkurven nach dem im Text dargestellten Steigungsmodell. Aufgetragen ist der Feuchtegehalt in kg/kg über der relativen Luftfeuchte in %.

tionskurvensystem und die Sorptionskurven des Domänenmodells überlagert (Abbildung 140). Die Zwischenkurven des Steigungsmodells und die flacheren Abschnitte der Zwischenkurven des Modells unabhängiger Domänen sind weitgehend parallel.

Zusammengefasst lässt sich also feststellen, dass das hier vorgestellte Steigungsmodell mit dem Domänenmodell bzw. mit der Messung in sehr guter Übereinstimmung ist. Dies gilt auch für die anderen untersuchten Materialien. Für die Parametrisierung des Steigungsmodells der Zwischenkurven wird als einzige empirische Zahl, der Steigungsparameter  $\alpha$  benötigt. Dieser lässt sich bei einer ausreichenden Messgrundlage bei unterschiedlichen Materialgruppen (Ziegel, Holz...) vermutlich auch pauschal angeben.

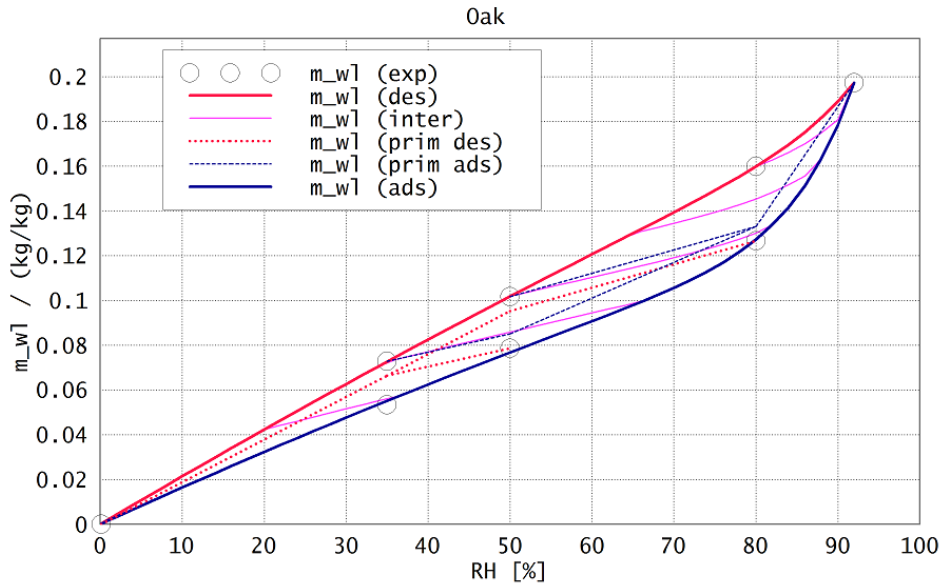


Abbildung 140. Darstellung der Sorptionskurven von Eichenholz: Hauptadsorption und Desorption (dicke Linien: ads, des): Polynomfunktionen. Steigungsmodell für die Zwischenkurven (dünne Linien, durchgezogen: inter). Zwischenkurven des Modells unabhängiger Domänen (dünne Linien, gestrichelt: prim ads, prim des). Aufgetragen ist der Feuchtegehalt in kg/kg über der relativen Luftfeuchte in %.

## 5.4. Parametrisierung der überhygroskopischen Sorptionskurven

### 5.4.1. Überhygroskopische Messungen (R.Plagge, G.Scheffler, F.Meissner)

Im überhygroskopischen Bereich stehen normalerweise weniger Sorptionsmessdaten zur Verfügung als im hygroskopischen Bereich, da die Messungen aufwendiger sind. Es wird im Folgenden davon ausgegangen, dass die Hauptdesorption für den gesamten Bereich zur Verfügung steht, die Hauptadsorption nur für den hygroskopischen Bereich. Die Hauptadsorption für den überhygroskopischen Bereich und die Zwischenkurven müssen durch ein Hysteresis-Modell bestimmt werden. Dieser Abschnitt beschäftigt sich zunächst damit, die hygroskopischen Messungen aus dieser Arbeit mit weiteren überhygroskopischen Messungen zu verbinden.

Hygroskopische Messdaten für Ad- und Desorption sowie überhygroskopische Messdaten für Desorption von vier Materialien wurden dankenswerterweise von R.Plagge, G.Scheffler und F.Meissner (TU Dresden) für diese Dissertation zur Verfügung gestellt. Die dabei verwendete Druckplattenmethode ist grundsätzlich von Plagge (1991, S.21f.) in seiner Dissertation beschrieben. Die Anwendung dieser Methode zur Bestimmung der Saugspannungskurve sowie die ebenfalls zum Einsatz kommende Methode der hängenden Wassersäule sind bei Scheffler (2008, S.67ff.) dargestellt.

Die Abbildung 141 zeigt das Messergebnis für Ziegel Wienerberger, sowohl die eigene Messung, wie auch die Messung von Plagge et al. Man sieht eine recht gute Übereinstimmung zwischen den beiden unabhängigen Messungen des gleichen Materials.

Das ist nicht immer der Fall. Der naheliegendste Grund ist der Einfluss unterschiedlicher Trocknungsbedingungen zu Beginn des Experimentes. Auch Espinosa (2004, S.86) hebt hervor, dass bei unterschiedlichen Trocknungsarten der Feuchtegehalt auf das gleiche Trockengewicht bezogen werden muss. Es soll oBdA die gleiche Probengröße  $V_{REV}$  bei den Experimenten angenommen

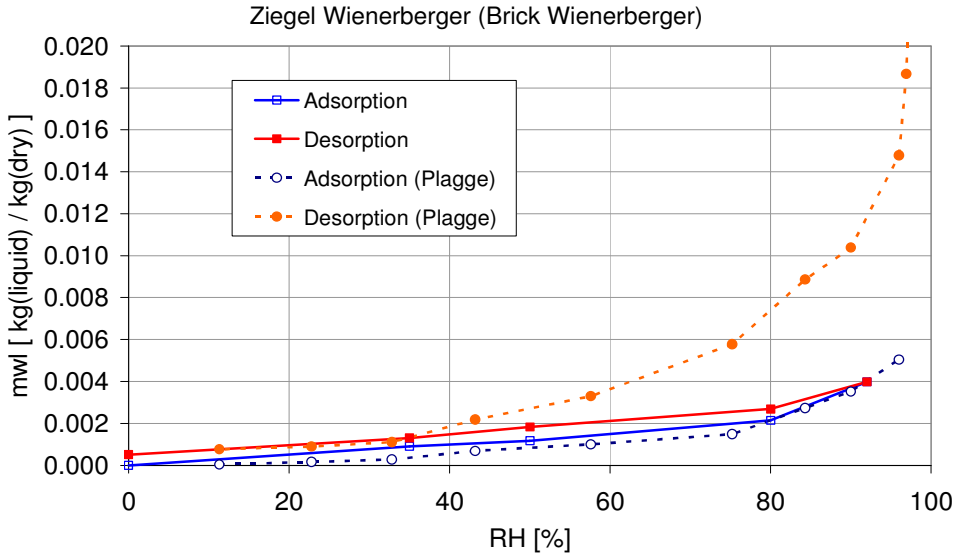


Abbildung 141. Sorptionsisothermen des Materials Ziegel Wienerberger. Messdaten dieser Arbeit und Messdaten von Plagge et al. Die Desorption geht vom wassergesättigten Zustand aus. Die Adsorption geht in beiden Fällen vom ofengetrockneten Zustand aus. Aufgetragen ist der Feuchtegehalt in kg/kg über der relativen Luftfeuchte in %.

werden. Sind bei den Experimenten die Trockenmassen  $M_m$  unterschiedlich, dann muss sich das in unterschiedlichen gemessenen Trockenrohdichten widerspiegeln:

$$\frac{\rho_{REV,m,exp\ 2}}{\rho_{REV,m,exp\ 1}} = \frac{M_{m,exp\ 2}}{M_{m,exp\ 1}} \quad (5.55)$$

Wenn die aufgenommene Feuchte  $M_{wl}(\varphi)$  bei den beiden Experimenten ansonsten identisch ist (zu vergleichen ist ja nur der hygroskopische Bereich), dann ergibt sich die folgende Umrechnung für die (massenbezogenen) Feuchtegehalte  $m_{wl}$ :

$$\begin{aligned} m_{wl,exp,1}(\varphi) &= \frac{M_{wl}(\varphi)}{M_{m,exp,1}} = \frac{M_{m,exp,2}}{M_{m,exp,1}} \cdot \frac{M_{wl}(\varphi)}{M_{m,exp,2}} \\ &= \frac{\rho_{REV,m,exp\ 2}}{\rho_{REV,m,exp\ 1}} \cdot m_{wl,exp\ 2}(\varphi) \end{aligned} \quad (5.56)$$

Schliesslich sind noch weitere Abweichungen denkbar. Die aufgenommene Wassermenge  $M_{wl}(\varphi)$  ist bei der stärker getrockneten Probe grösser, weil das zusätzlich entfernte Wasser bei der Adsorption langsam wieder aufgenommen wird.<sup>131</sup> Es kann auch umgekehrt sein: Die aufgenommene Wassermenge ist kleiner, weil das stärker getrocknete Material dehydroxyliert ist und somit mehr hydrophob. Zur Korrektur kann man den Feuchtegehalt mit einem konstanten Faktor

<sup>131</sup> Man kann dann auch z.B. annehmen, dass bei der maximalen hygroskopischen Feuchte  $\varphi_{hyg}$  der Feuchtegehalt in den unterschiedlich getrockneten Proben wieder identisch ist, somit

$$M_{wl,exp1}(\varphi_{hyg}) = M_{wl,exp2}(\varphi_{hyg})$$

Dies entspricht  $\varepsilon_2 = 0$  in Abschnitt 5.1.5.1, Abbildung 126.

multiplizieren:  $M_{wl}(\varphi) \rightarrow C_{corr,mult} \cdot M_{wl}(\varphi)$ . Wenn man annimmt, dass das Material die durch die Trocknung abgegebene Feuchte bereits in der ersten Adsorptionsstufe 0-35% RH wiederaufnimmt, kann man einen konstanten Feuchtegehalt  $C_{corr,add}$  auf alle Feuchtegehalte addieren. Der Anfangsfeuchtegehalt  $m_{wl,ads}$  (0% RH) muss allerdings bei Null bleiben.

Insgesamt soll für die Anpassung der gemessenen Feuchtegehalte  $m_{wl}$  von zwei Experimenten angenommen werden:

$$m_{wl,exp1}(\varphi) = m_{wl,exp2}(\varphi) \cdot C_{corr,mult} \cdot \frac{\rho_{REV,m,exp2}}{\rho_{REV,m,exp1}} + C_{corr,add} \quad (5.57)$$

Im hier vorliegenden Fall soll „exp2“ den in dieser Arbeit ermittelten Feuchtegehalten entsprechen. „exp1“ soll den Versuchsbedingungen (z.B. Trocknungsbedingungen) von Plagge et al. entsprechen. Durch die Berechnung von  $m_{wl,exp1}(m_{wl,exp2})$  werden also die in dieser Arbeit ermittelten Werte an die Versuchsbedingungen von Plagge et al. angepasst.

Für die Anpassung der in Abschnitt 5.3 bereits berechneten hygroskopischen Sorptionskurvensysteme ergibt sich:

- Das gesamte Sorptionskurvensystem bzw. die Koeffizienten  $C_1, C_2, C_3$  der Polynomfunktion müssen mit dem Faktor

$$C_{corr,mult} \cdot \rho_{REV,exp2} / \rho_{REV,exp1}$$

skaliert werden.

- Der Fehler aufgrund einer niedrigeren Anfangsfeuchte, welche zum Faktor  $C_{corr,add}$  führt, wird durch die Trocknungskorrektur im Modell der unabhängigen Domänen automatisch beseitigt.  $C_{corr,add}$  muss also nicht berücksichtigt werden.
- Die Steigungsparameter  $\alpha$  bei den Zwischenkurven bleiben ebenfalls unverändert.

Die Anpassung erfolgte bei den vier Materialien visuell. Die ermittelten Korrekturfaktoren sind in Tabelle 16 wiedergegeben.

Korrekturparameter hyg-ovh		$\rho_{REV,m,exp1}$	$\rho_{REV,m,exp2}$	$C_{corr,mult}$	$C_{corr,add}$
		kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	–	kg/kg
1	Ziegel Jöns	1787.5	1798.23	1.00	-0.00022
2	Ziegel Wienerbg.	1786.2	1763.52	1.00	0.00000
3	Kalksandstein	1813.5	1868.05	1.00	0.00000
10	Eiche	588.3	480.38	0.85	0.00000

Tabelle 16. Korrekturparameter für die gemessenen Feuchtegehalte (siehe Text). Die Messung von Plagge et al. ist als „Exp1“ bezeichnet, die hier durchgeführte Messung als „Exp2“.

Bei Ziegel Joens wurde eine additive Korrektur vorgenommen, bei Eiche eine multiplikative. Die beiden anderen Materialien bleiben unverändert. Besonders bei dem Eichenholz ergaben sich unterschiedliche Rohdichten und eine deutliche multiplikative Korrektur von  $C_{corr,mult} = 0.85$ . Nach Anwendung der Korrektur stimmten die beiden Messungen jedoch sehr gut überein, wie in Abbildung 142 dargestellt ist.

Nachdem die Messungen zusammengeführt wurden, ist es nun möglich, den gesamten Feuchtebereich zu betrachten. Die Abbildung 143 zeigt die Messwerte noch einmal, allerdings nun in Form der Saugspannungskurve mit dem Kapillardruck  $p_c$  als Feuchtepotential. Es wurde auch der überhygroskopische Kurvenabschnitt dargestellt. Man sieht, dass bei der Auftragung über dem logarithmischen Kapillardruck die gemessene hygroskopische Sorptionsschleife nur einen kleinen Wertebereich umfasst; Im überhygroskopischen Bereich zeigt die Saugspannungskurve noch deutlich weiterer Details. Für die übrigen Materialien sind die zusammengeführten Messungen in Anhang A.3.6 dargestellt.

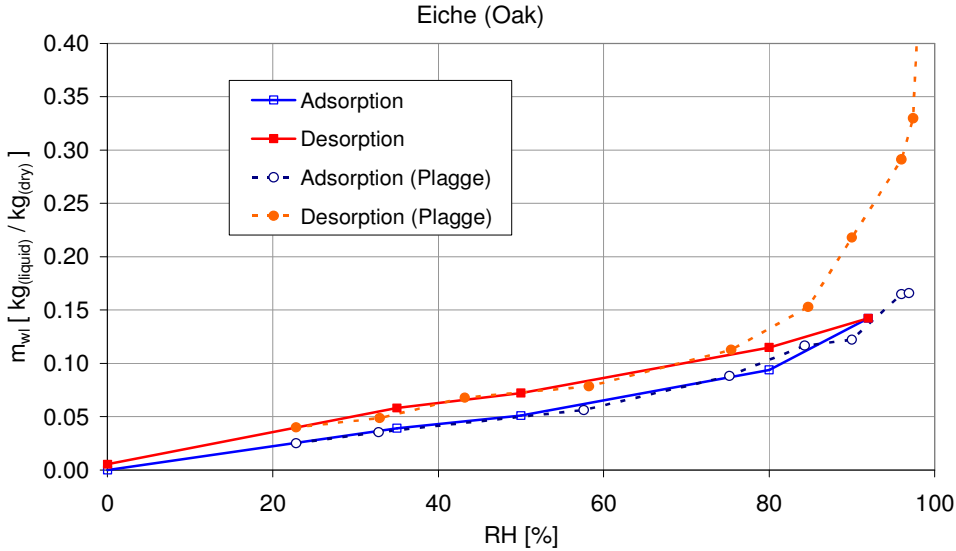


Abbildung 142. Sorptionsisothermen des Materials Eichenholz. Eigene Messdaten und Messdaten von Plagge, et al. Die eigenen Messdaten wurden mit dem Faktor  $C_{corr,mult} = 0.85$  skaliert. Die Desorption von Plagge et al. geht vom wassergesättigten Zustand aus. Die Adsorption geht in beiden Fällen vom ofengetrockneten Zustand aus. Aufgetragen ist der Feuchtegehalt in kg/kg über der relativen Luftfeuchte in %.

#### 5.4.2. Überhygroskopische Ad- und Desorptionskurven

Es sollen nun Funktionen für Hauptadsorption und Hauptdesorption im gesamten Feuchtebereich (hygroskopisch und überhygroskopisch) angegeben werden. Da keine überhygroskopische Adsorption vorhanden ist, muss diese durch ein Hysteresis-Modell geschätzt werden.

Zunächst wird die gemessene Desorptionskurve parametrisiert. Aufgrund der höheren Anzahl von Details ist dazu eine mehrmodale Funktion notwendig. Es wird die Gauss-Funktion verwendet (Grunewald et al., 2003, S.349), (Scheffler, 2007, S.36). In 4-modaler Form ist sie gegeben durch (Abschnitt A.3.1.3):

$$m_{wl}(\varphi) = \sum_{i=1..4} \frac{m_{wl,i}}{2} \cdot \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{pC_i - pC(\varphi)}{\sqrt{2} \cdot S_i} \right) \right] \quad (5.58)$$

$$\left| \operatorname{erf}(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^x e^{-x^2} \cdot dx \right.$$

Die Kurvenanpassung ist für das Beispielmaterial Eichenholz in Abbildung 144 dargestellt. Man sieht, dass diese Funktion die Messung im gesamten Feuchtebereich gut wiedergibt. Die Anpassung erfolgt wieder durch Minimierung der quadratischen Abweichungen. Dabei wurden die 4 Parameter  $pC_i$  vorgegeben und die 8 Parameter  $m_i$  und  $S_i$  abgeschätzt. Die zu minimierende Funktion  $msqgaussdes$  wurde wie folgt in das Programm von Grothmann (2010) eingegeben:

```
>function msqgaussdes(p)
$useglobal;
$return sum((mdes-mGauss(pCdes,p[1:4],pCiGauss,p[5:8]))^2)..
$ +100*sum((p[1:4]<0)*(-p[1:4])).. // No negative mi
$ +100*sum((p[5:8]<0.15)*(0.15-p[5:8])).. // No steep slopes
```

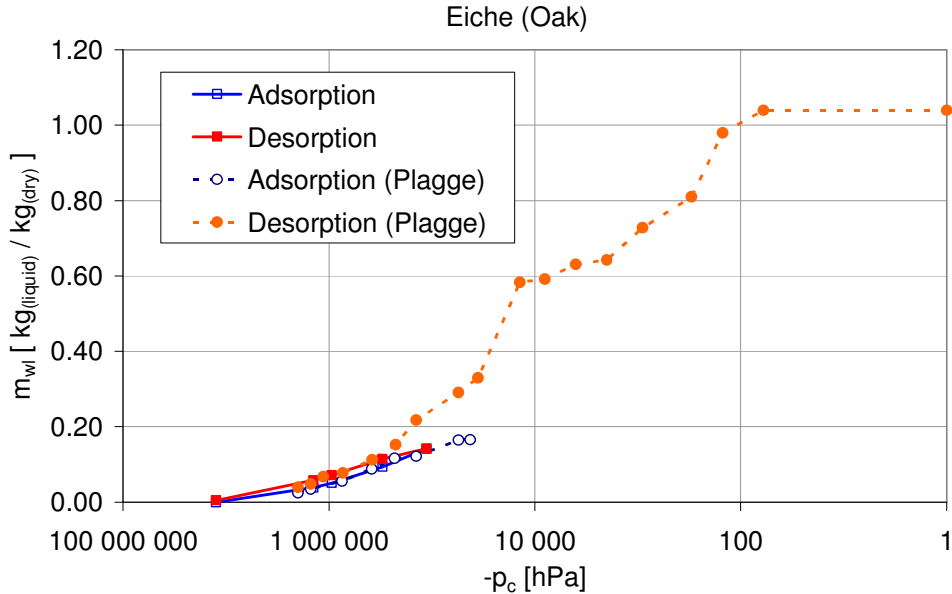


Abbildung 143. Sorptionsisothermen des Materials Eichenholz. Eigene Messdaten und Messdaten von Plagge et al. Die eigenen Messdaten wurden mit dem Faktor  $C_{corr,mult} = 0.85$  skaliert. Die Desorption von Plagge et al. geht vom wassergesättigten Zustand aus. Die Adsorption geht in beiden Fällen vom ofengetrockneten Zustand aus. Aufgetragen ist der Feuchtegehalt in kg/kg über dem negativen Kapillardruck in hPa = 100 Pa (= Steighöhe  $h$  in cm.). Die x-Achse ist logarithmisch.

```
$      +100*(mdessat-mGauss(pCdessat,p[1:4],pCiGauss,p[5:8]))^2;
// Pass through msat
$endfunction
```

Die Zeile `return sum...` enthält die quadratischen Abweichungen. Die nachfolgenden drei Zeilen addieren grössere Terme, wenn die Fitfunktion negative  $m_i$  aufweist, wenn die Stufen zu steil werden und wenn die Funktion nicht durch den Sättigungswert  $m_{wl,sat}$  verläuft. Man kann also die Art der Anpassung durch Modifikation der Minimierungsfunktion steuern. Die eigentliche Minimierung erfolgte mit *neldermin*.

Die entsprechende Anpassung wurde für die vier Materialien gemacht, deren überhygroskopische Messdaten vorlagen, siehe die Tabelle 17.

Als nächstes wird nun die Adsorptionskurve für den überhygroskopischen Feuchtebereich bestimmt. Da hier keine Messungen vorliegen, muss ein Hysterese-Modell für die Abschätzung dieser Kurve verwendet werden. Die dafür geeigneten Modelle sind in Anhang A.3.2 beschrieben. Es wurde nach allen Modellen, für welche die Messwerte zur Parametrisierung ausreichend waren, die Adsorptionskurve bestimmt. In Abbildung 145 ist das Ergebnis dargestellt am Beispielmateriale Eichenholz. Zunächst sieht man eine sehr grosse Streubreite der berechneten Kurven; dies ist ein anschaulicher Hinweis darauf, dass alleine aus einem Modell die Adsorption nur bedingt aus der Desorption bestimmbar ist. Immerhin erhält man einen Eindruck von der Grössenordnung des zu erwartenden Hysterese-Effektes.

Modelle, welche keine Kenntnis von Punkten auf der Adsorption benötigen, sind Mualem (1977) und Hogarth (1988). Wenn man den höchsten von Plagge et al. gemessenen Punkt auf der Adsorption mit einbezieht, kann auch das Modell von Feng und Fredlund (1999) bzw. ein Parallelverschiebungsmodell („Parallel“) betrachtet werden. Die Verschiebungsdistanz ist durch die



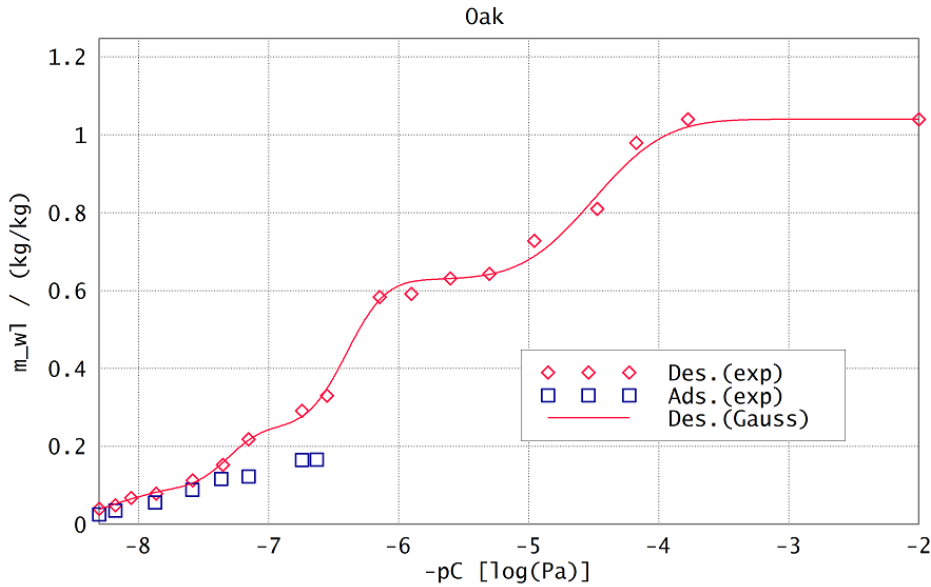


Abbildung 144. Anpassung einer 4-modalen Gauss-Funktion für das Material Eichenholz an die Messwerte von Plagge et al. Aufgetragen ist der Feuchtegehalt in kg/kg gegenüber dem negativen logarithmischen Kapillardruck  $pC$  in  $\log(\text{Pa})$ .

Differenz  $\Delta pC$  der Punkte „ $p_{1ads}$ “ und „ $p_{1des}$ “ gegeben. Bei dem Parallelverschiebungsmodell „Parallel 2“ wird die Zunahme der Hysteresis bei höherem Feuchtegehalt berücksichtigt. Diese wird willkürlich angenommen; die Steigung der Adsorption verläuft um einen Faktor 1.3 flacher. Das Modell Hogarth (1988) hat als Sorptionskurven für Ad- und Desorption die Brooks and Corey-Funktion. Diese Kurve passt leider die Sorptionskurve im gesamten Feuchtebereich nicht gut an. Das Modell Feng, Fredlund (1999) hat als Sorptionskurven die Feng und Fredlund-Funktion. Diese passt bei den beiden Ziegeln erstaunlich gut. Kurven mit strukturellen Details wie Kalksandstein und Eichenholz werden allerdings weniger gut wiedergegeben. Die Abbildung 146 zeigt die Probleme der beiden Modelle am Beispiel von Eichenholz.

Von den betrachteten Modellen wurden schliesslich Mualem (1977) und das 1-Punkt - Parallelverschiebungsmodell ausgewählt.<sup>132</sup> Diese sind in Abbildung 147 dargestellt. In den vergleichenden Untersuchungen der Modelle (vgl. Abschnitt 5.1.6.6) schneidet das Parallelverschiebungsmodell recht gut ab, das Modell von Mualem (1977) schneidet eher schlecht ab. Wenn die überhygroskopische Kurve jedoch Strukturdetails zeigt, wie hier bei Eichenholz, dann scheint eine Verbindung beider Modelle besonders günstig zu sein. Z.B. befindet sich in der Mitte der Kurve bei  $m_{wl} = 0.6$  eine grössere Stufe auf der Desorptionskurve. Das führt beim Parallelverschiebungsmodell zu einer Engstelle, welche nicht realistisch ist. Das Mualem-Modell hat an dieser Stelle einen Bauch. Wie man der Abbildung entnimmt, folgt die aus beiden Modellen gemittelte Kurve („Average“) der Form der Desorptionskurve, ist jedoch leicht geglättet. Der Abstand zwischen Adsorption und Desorption liegt in der mittleren Grössenordnung von allen betrachteten Modellen. Ein ähnliches Verhalten ergibt sich auch bei den drei anderen untersuchten Materialien (siehe Anhang A.3.7).

Daher wird als endgültige Form für die überhygroskopische Adsorption ein Mittelungsmodell

<sup>132</sup> Das Parallelverschiebungsmodell „Parallel 2Point“ ist problematisch, weil es nicht vollständig parametrisiert ist (spekulativer Faktor 1.3).

<b>Gauss 4: Desorption</b>		$m_{wl,1}$	$pC_1$	$S_1$	$m_{wl,2}$	$pC_2$	$S_2$
		kg/kg	log(Pa)	log(Pa)	kg/kg	log(Pa)	log(Pa)
1	Ziegel Jöns	0.06552	4.250	0.302	0.08518	5.250	0.150
2	Ziegel Wienerbg.	0.01931	5.300	0.150	0.14481	5.600	0.741
3	Kalksandstein	0.04480	3.900	0.150	0.01816	5.600	0.440
10	Eiche	0.41114	4.500	0.432	0.37852	6.400	0.234
<b>Gauss 4: Adsorption</b>		$m_{wl,3}$	$pC_3$	$S_3$	$m_{wl,4}$	$pC_4$	$S_4$
		kg/kg	log(Pa)	log(Pa)	kg/kg	log(Pa)	log(Pa)
1	Ziegel Jöns	0.03157	6.200	0.263	0.00187	7.500	5.956
2	Ziegel Wienerbg.	0.01033	7.400	0.816	0.00064	8.400	5.734
3	Kalksandstein	0.08991	6.500	0.226	0.02848	7.800	0.692
10	Eiche	0.15044	7.300	0.195	0.09958	8.200	0.364

Tabelle 17. Parameter der 4-modalen Gaussfunktion nach Anpassung an die Desorptionsmessung von Plagge et al. im gesamten Feuchtebereich

vorgeschlagen:

$$m_{wl,ads} = \frac{1}{2} \cdot \left( m_{wl,ads,Mualem77} + m_{wl,ads,parallel} \right) \quad (5.59)$$

Die Kurvendefinitionen lauten wie folgt. Für das Modell Mualem (1977) gilt (siehe Anhang A.3.2.1):

$$m_{wl,ads,Mualem77} = m_{wl,sat} \cdot \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{m_{wl,des}}{m_{wl,sat}}} \right) \quad (5.60)$$

Für die 1-Punkt-Parallelverschiebung gilt:

$$m_{wl,ads,parallel}(pC) = m_{wl,des}(pC - \Delta pC) \quad (5.61)$$

Der zusätzliche Parameter  $\Delta pC$  des Parallelverschiebungsmodells wird wie folgt berechnet. Es wird der Adsorptionsmesspunkt von Plagge et al. bei der maximalen hygroskopischen Feuchte bzw. Saugspannung herangezogen:  $m_{wl,ads}(pC_{hyg,ads})$ . Für den gleichen Feuchtegehalt lässt sich auf der bereits parametrisierten Desorptionskurve eine entsprechende Saugspannung bestimmen:

$$m_{wl,ads}(pC_{hyg,ads}) = m_{wl,des}(pC_{hyg,des}) \Rightarrow pC_{hyg,des} \quad (5.62)$$

und die gesuchte Verschiebung ist wie folgt definiert:

$$\Delta pC = pC_{hyg,des} - pC_{hyg,ads} \quad (5.63)$$

In Tabelle 18 ist dieser Parameter für alle untersuchten Materialien dargestellt.

### 5.4.3. Überhygroskopische Zwischenkurven

Es werden jetzt für den überhygroskopischen Fall die Zwischenkurven bestimmt. Wie im hygroskopischen Fall (Abschnitt 5.3.2) soll dabei das Steigungsmodell zum Einsatz kommen, diesmal ist die logarithmische Saugspannung  $pC$  das Feuchtesorptionspotential:

$$\frac{dm_{wl}}{dpC} = \alpha \cdot \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{dm_{wl,ads}}{dpC} + \frac{dm_{wl,des}}{dpC} \right) \quad (5.64)$$

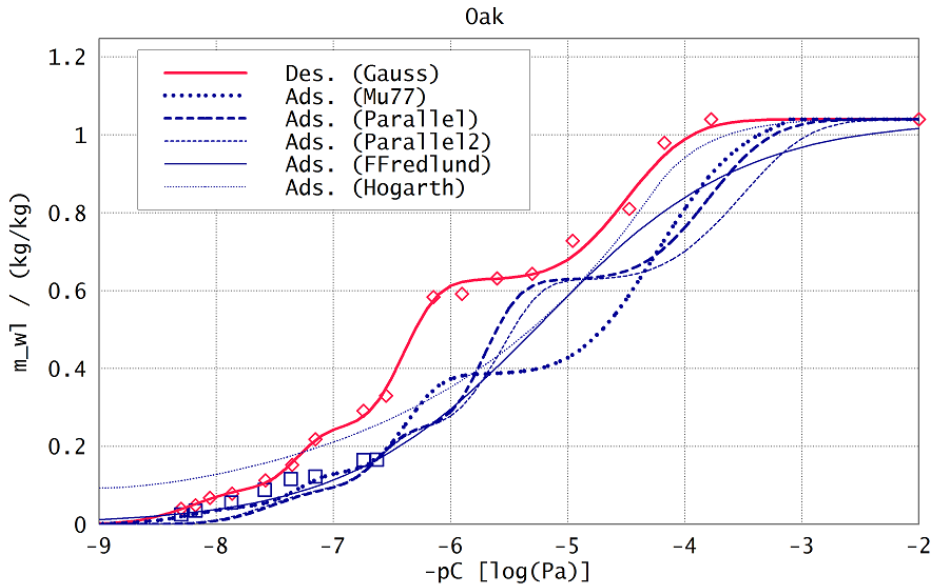


Abbildung 145. Bestimmung der Adsorptionskurve für das Material Eichenholz nach unterschiedlichen Modellen (siehe Text). Aufgetragen ist der Feuchtegehalt in kg/kg gegenüber dem logarithmischen Kapillardruck in log(Pa).

Das Steigungsmodell für den hygroscopischen Bereich mit  $\varphi$  als Zustandsgrösse und das Steigungsmodell für den überhygroscopischen Bereich mit  $pC$  als Zustandsgrösse sind äquivalent, d.h. bei gleichem Zahlenwert für den Steigungsparameter  $\alpha$  ergeben sich für Variablensubstitution  $pC \leftrightarrow \varphi$  die gleichen Zwischenkurven (Abschnitt 5.1.2).

Die Messgrundlage ist jedoch im überhygroscopischen Bereich geringer; es existieren keine gemessenen Zwischenkurven. Es ist zunächst ein passendes Hysteresis-Modell für die Zwischenkurven anzuwenden. An das Ergebnis wird das Steigungsmodell angepasst und der Parameter  $\alpha$  wird ermittelt.

Für die Ermittlung von unbekannten Zwischenkurven sollte nach den Ergebnissen der Modellvergleiche (Abschnitt 5.1.6.6) ein Domänenmodell verwendet werden, welches durch beide Hauptkurven parametrisiert ist. Das Modell unabhängiger Domänen von Mualem (1974) liefert meistens die besten Ergebnisse. Die Abbildung 148 zeigt die berechneten Zwischenkurven nach diesem Modell (Beispielmaterial Eichenholz). Man sieht, dass die Desorptionskurven teilweise über den Adsorp-

Verschiebung $\Delta pC$		$m_{ads=des=hyg}$	$\varphi_{ads,hyg}$	$pC_{ads,hyg}$	$pC_{des,hyg}$	$\Delta pC$
		kg/kg	%	log(Pa)	log(Pa)	log(Pa)
1	Ziegel Jöns	0.00095	96.0	6.742	7.388	0.646
2	Ziegel Wienerbg.	0.00505	96.0	6.742	7.597	0.855
3	Kalksandstein	0.02861	96.0	6.742	6.916	0.174
10	Eiche	0.16587	96.9	6.629	7.326	0.697

Tabelle 18. Verschiebungsparameter  $\Delta pC$  der Adsorption gegenüber der Desorption im Parallelverschiebungsmodell. Die ermittelten Adsorptionskurven im überhygroscopischen Bereich sind offensichtlich weniger genau als im hygroscopischen Bereich. Für eine Verbesserung der Situation wären weitergehende Messungen notwendig.

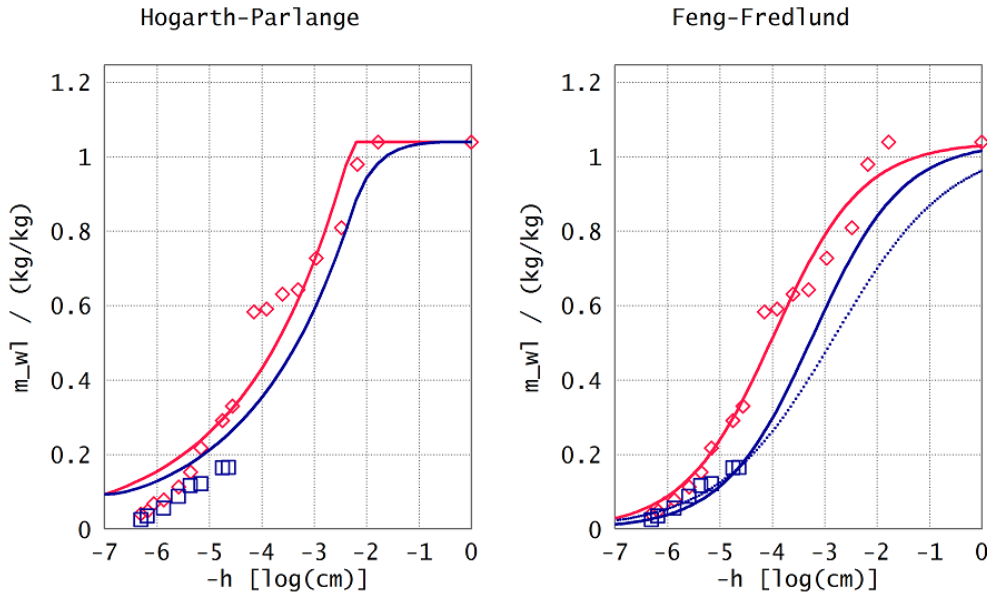


Abbildung 146. Anpassung der Modelle von Hogarth (1988), links, und Feng, Fredlund (1999), rechts, an die von Plagge et al. gemessenen Sorptionskurven von Eichenholz. Aufgetragen ist der Feuchtegehalt in kg/kg über dem logarithmischen Kapillardruck in log(Pa).

tionskurven liegen. Dieses irreguläre Verhalten ist eine Folge davon, dass die Hauptadsorption und die Hauptdesorption nicht über ein Domänenmodell miteinander verbunden sind.<sup>133</sup>

Das Modell von Mualem (1974) war im Modellvergleich besonders erfolgreich. Es basiert jedoch auf der Annahme unabhängiger Domänen. Im überhygroskopischen Bereich spielt auch der Effekt abhängiger Domänen eine Rolle. Dies wurde ausführlich diskutiert (Abschnitt 5.1.6.3). In Abbildung 149 soll daher einmal das Modell Mualem (1984) mit abhängigen Domänen betrachtet werden. Die Zwischenkurven haben eine ähnliche Steigung, wie bei dem Modell unabhängiger Domänen. Eine der primären Desorptionskurven weist Zacken auf; dies ist auf Konvergenzprobleme zurückzuführen. Es ist interessant, die in Abschnitt 5.1.6.3 ausführlich besprochene Korrekturfunktion  $P_d$  konkret zu betrachten (siehe das Inset). Bei geringem Feuchtegehalt ist  $P_d = 1$ , wie auch zu erwarten ist: Kein Effekt abhängiger Domänen. Bei Sättigung ist  $P_d < 1$ , dies entspricht einer Behinderung der Desorption durch den Netzwerkeffekt, also dem Effekt abhängiger Domänen. Bei Sättigungswerten von 0.6-0.8 zeigt sich jedoch ein ungewöhnliches Verhalten:  $P_d > 1$ . Dies ist ein Hinweis darauf, dass für den gegebenen Verlauf von Hauptadsorption und Hauptdesorption die Vorstellung von abhängigen Domänen nicht angewendet werden kann.<sup>134</sup> Auch die anderen

<sup>133</sup> Wird die Hauptadsorption beispielsweise durch das Modell Mualem (1977) berechnet, dann liegen die Zwischenkurven ganz regulär zwischen den Hauptkurven. Die Ähnlichkeitshypothese des Modells Mualem (1977):

$$f_{mw}(r, \rho) = h(r) \cdot h(\rho)$$

mit beliebigem  $h$  ist ein Sonderfall der Hypothese nach Mualem (1974):

$$f_{mw}(r, \rho) = h(r) \cdot l(\rho)$$

mit beliebigem  $h, l$ .

<sup>134</sup> Eine Korrekturfunktion  $P_d > 1$  würde bedeuten, dass durch die Abhängigkeit der Domänen die Desorption beschleunigt und nicht verzögert wird. Das ist z.B. nach den Vorstellungen von Netzwerkmodellen (Abschnitt 5.1.6.3) eigentlich nicht möglich. Das Konvergenzproblem der primären Desorptionskurve tritt auch gerade bei dem Feuchtegehalt auf, bei welchem die Funktion  $P_d$  eine Stufe hat.

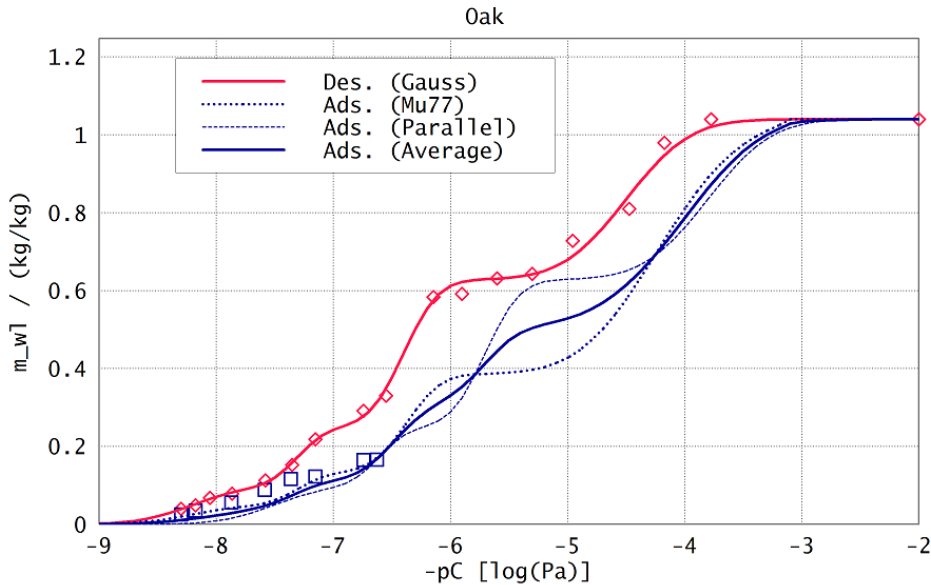


Abbildung 147. Bestimmung der Adsorptionskurve für das Material Eichenholz nach den Modellen: Mualem (1977) und 1-Punkt-Parallelverschiebung, sowie Mittelungsmodell („Average“). Aufgetragen ist der Feuchtegehalt in kg/kg gegenüber dem logarithmischen Kapillardruck in log(Pa).

drei Materialien zeigen zwar im Ansatz das erwartete Verhalten, dazwischen jedoch ausgeprägte irreguläre Effekte. Für eine Klärung müsste die Adsorptionskurve genauer bestimmt werden.

Für die praktische Parametrisierung der Kurven des Steigungsmodells kann man beim Modell Mualem (1974) verbleiben.

Dazu werden die Zwischenkurven nach dem Modell Mualem (1974) und nach dem Steigungsmodell übereinandergelegt. Der Steigungsparameter  $\alpha$  wird dann so lange variiert, bis sich eine befriedigende Übereinstimmung der Zwischenkurven nach den unterschiedlichen Modellen ergibt (Abbildung 150). Man sieht, dass die Zwischenkurven des Steigungsmodells bei einem geeignet gewählten Steigungsparameter  $\alpha$  die flacheren Bereiche der Zwischenkurven des Domänenmodells recht gut annähern.<sup>135</sup>

Das Verfahren wurde bei allen vier Materialien mit überhygroskopischen Messwerten angewandt. Die Tabelle 19 gibt die ermittelten Steigungsparameter an.

## 5.5. Verbindung des hygroskopischen und des überhygroskopischen Modells

In den beiden vorangegangenen Abschnitten wurden zuerst das hygroskopische Modell und dann das überhygroskopische Modell bzw. der gesamte Feuchtebereich parametrisiert. Dabei war die hygroskopische Parametrisierung aufgrund der umfangreicheren Datengrundlage genauer als die überhygroskopische. In Abbildung 151 sind die hygroskopische Sorptionsschleife (Abschnitt 5.3) und die überhygroskopische Schleife (Abschnitt 5.4) übereinander dargestellt. Es sei daran

<sup>135</sup> Die Zwischenkurven des Steigungsmodells müssen mit den flacheren Bereichen der Kurven des Domänenmodells übereinstimmen. Mit den steileren Bereichen nicht, da das Anschmiegeverhalten an die Hauptkurven vernachlässigt wird. Das visuelle Anpassungsverfahren ist nicht so genau, wie das Berechnungsverfahren im hygroskopischen Bereich, daher sind die Werte des Steigungsparameters mit Unsicherheit behaftet.

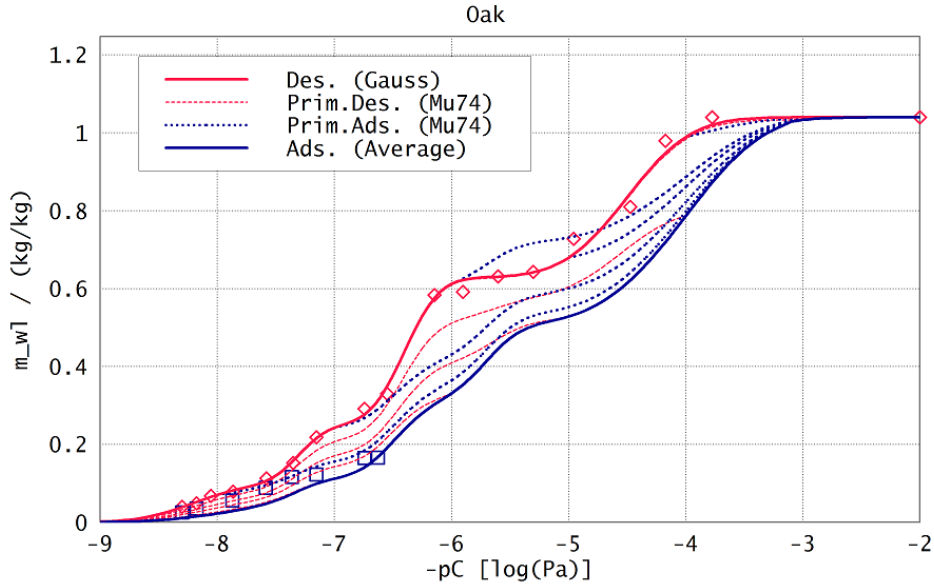


Abbildung 148. Haupt- und Zwischenkurven für das Material Eichenholz. Desorption: 4-modale Gaussfunktion, Adsorption: Mittelungsmodell. Zwischenkurven (primäre Ad- und Desorption): Modell Mualem (1974). Aufgetragen ist der Feuchtegehalt in kg/kg gegenüber dem logarithmischen Kapillardruck in log(Pa).

Parameter $\alpha$ (overhyg)		$\alpha$ (>92%)
1	Ziegel Jöns	0.75
2	Ziegel Wienerbg.	0.70
3	Kalksandstein	0.80
10	Eiche	0.80

Tabelle 19. Steigungsparameter der überhygroskopischen Zwischenkurven bei den vier untersuchten Materialien.

erinnert, dass die hygroskopischen Sorptionskurven mit einem Korrekturfaktor zu multiplizieren waren (Abschnitt 5.4.1):

$$C_{corr,tot} \equiv C_{corr,mult} \cdot \rho_{REV,m,exp2} / \rho_{REV,m,exp1} \quad (5.65)$$

Die Abbildung 151 zeigt das Beispielmaterialeichenholz.

Folgende Überlegungen werden nun angestellt:

- Für die Desorptionskurven sollte bei hinreichend kleiner Feuchte die Anfangsbedingungen keine Rolle mehr spielen (Sättigungsfeuchtegehalt oder maximale hygroskopische Feuchte). Daher müssen die überhygroskopische Desorption und die hygroskopische Desorption ineinander einmünden. Im dargestellten Beispiel ist dies auch offensichtlich der Fall, etwa bei  $-pC = -7.5$ .
- Die Adsorptionskurven liegen nicht übereinander; dies ist in der Ungenauigkeit des Modells für die überhygroskopische Adsorption begründet (siehe Abschnitt 5.4.3.) Daher ist die hygroskopische Adsorption zu verwenden und es ist ein Übergang zur überhygroskopischen Kurve herzustellen, sodass sich eine durchgehende gesamte Adsorptionskurve ergibt.

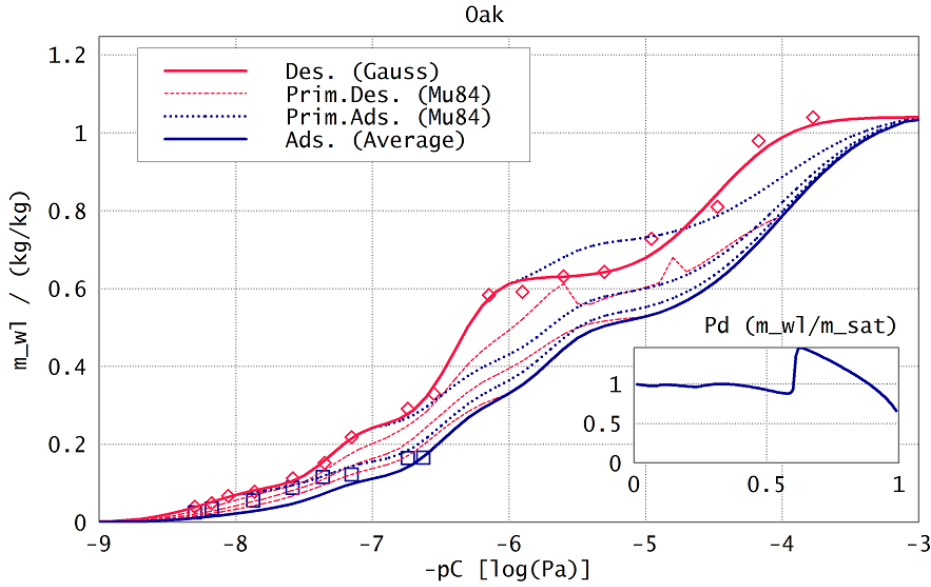


Abbildung 149. Haupt- und Zwischenkurven für das Material Eichenholz. Desorption: 4-modale Gaussfunktion, Adsorption: Mittelungsmodell. Zwischenkurven (gepunktete Linien): primäre Ad- und Desorption, Modell Mualem (1984), abhängige Domänen. Aufgetragen ist der Feuchtegehalt in kg/kg gegenüber dem logarithmischen Kapillardruck in log(Pa). Inset unten rechts: Korrekturfunktion abhängiger Domänen  $P_d$  in Abhängigkeit von der Sättigung  $m_{wl} / m_{wl,sat}$

„ $hyg + oh$ “ (hygroscopic + overhygroscopic) bezeichne den gesamten Feuchtebereich. Um ein ordentliches Einmünden der gesamten Schleife in die hygroscopische Schleife zu erreichen, werden Ad- und Desorption ( $hyg + oh$ ) in drei Abschnitten definiert. Im hygroscopischen Bereich ( $hyg$ ) werden die Werte der hygroscopischen Schleife verwendet. Im überhygroscopischen Bereich ( $oh$ ) die Werte der überhygroscopischen Schleife. Im Bereich dazwischen muss linear interpoliert werden.

Die abschnittswisen Definitionen lauten für die Adsorption:

$$m_{hyg+oh,ads}(pC) = \begin{cases} m_{hyg,ads}(pC); & pC \geq pC_{1,ads} \\ m_{hyg,ads}(pC_{1,ads}) + \frac{m_{oh,ads}(pC_{2,ads}) - m_{hyg,ads}(pC_{1,ads})}{pC_{2,ads} - pC_{1,ads}} \cdot (pC - pC_{1,ads}); & pC_{1,ads} > pC \geq pC_{2,ads} \\ m_{oh,ads}(pC); & pC_{2,ads} > pC \end{cases} \quad (5.66)$$



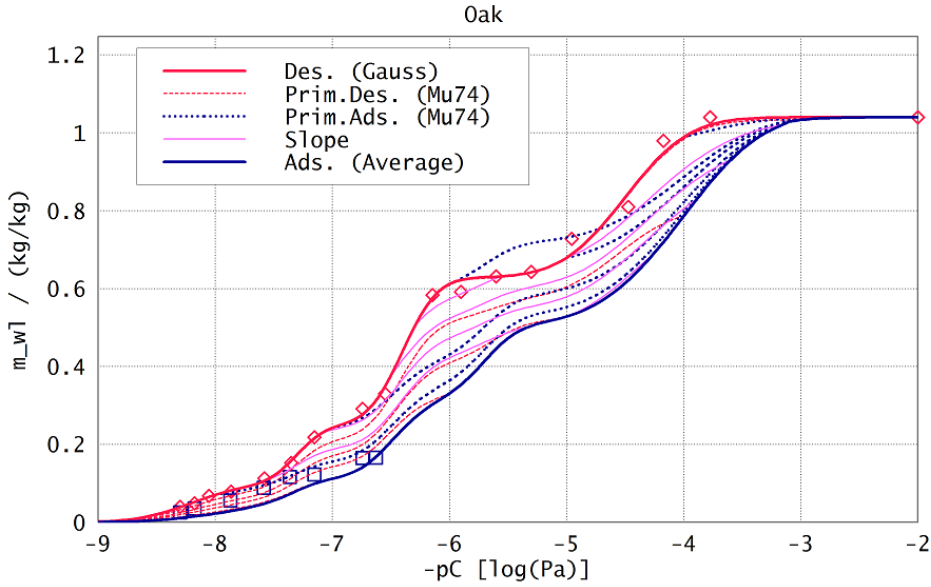


Abbildung 150. Haupt- und Zwischenkurven für das Material Eichenholz. Desorption: 4-modale Gaussfunktion, Adsorption: Mittelungsmodell. Zwischenkurven (gepunktete Linien): primäre Ad- und Desorption, Modell Mualem (1974). Zwischenkurven (durchgezogene Linien): Steigungsmodell. Aufgetragen ist der Feuchtegehalt in kg/kg gegenüber dem logarithmischen Kapillardruck in log(Pa).

und genau entsprechend für die Desorption:

$$m_{hyg+oh,des}(pC) = \begin{cases} m_{hyg,des}(pC); & pC \geq pC_{1,des} \\ m_{hyg,des}(pC_{1,des}) + \frac{m_{oh,des}(pC_{2,des}) - m_{hyg,des}(pC_{1,des})}{pC_{2,des} - pC_{1,des}} \cdot (pC - pC_{1,des}); & pC_{1,des} > pC \geq pC_{2,des} \\ m_{oh,des}(pC); & pC_{2,des} > pC \end{cases} \quad (5.67)$$

Die Lage der Punkte  $pC_{1,ads}$  und  $pC_{2,ads}$  bzw.  $pC_{1,des}$  und  $pC_{2,des}$  welche die Adsorptionskurve und die Desorptionskurve in drei Abschnitte unterteilen, muss für jedes Material geeignet festgelegt werden. Wie das geht, entnimmt man am besten anschaulich der Abbildung 152. Dort ist das endgültige Ergebnis für das Material Eichenholz dargestellt. Man erkennt, wie hygroskopischer und überhygroskopischer Bereich über eine interpolierte Region sauber aneinander anschließen. Diese Region ist ihrerseits noch Bestandteil des überhygroskopischen Bereiches und befindet sich innerhalb des Vierecks, das durch die Punkte  $pC_{1,ads}$ ,  $pC_{1,des}$ ,  $pC_{2,ads}$  und  $pC_{2,des}$  aufgespannt wird. Bei der Beschreibung des Feuchteverhaltens befindet man sich also entweder im hygroskopischen oder im überhygroskopischen Bereich, jeweils entweder auf den Hauptkurven oder auf den Zwischenkurven.

In Abbildung 153 ist noch der hygroskopische Ausschnitt genauer dargestellt, mit der relativen Luftfeuchte als Feuchtesorptionspotential.

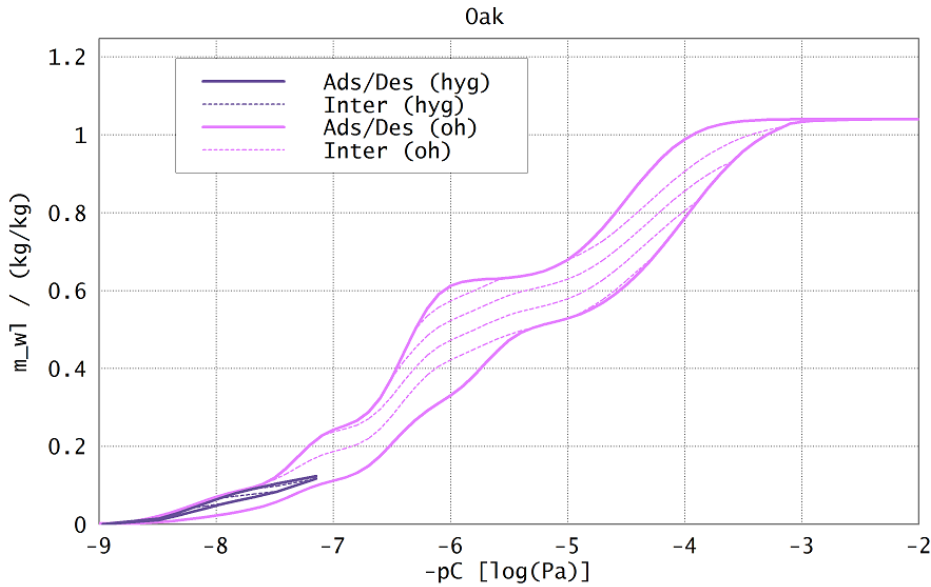


Abbildung 151. Hygroskopische und überhygroskopische Sorptionsschleife für das Material Eichenholz. Überhygroskopische Desorption als 4-modale Gaussfunktion, überhygroskopische Adsorption aus dem Mittelungsmodell. Hygroskopische Sorptionsschleife aus Polynomfunktionen. Zwischenkurven entsprechend dem Steigungsmodell. Aufgetragen ist der Feuchtegehalt in kg/kg gegenüber dem logarithmischen Kapillardruck in log(Pa).

Auch hier erkennt man einen sauberen Anschluss des überhygroskopischen Bereiches an den hygroskopischen Bereich. Die bezüglich  $pC$  lineare Interpolation im Übergangsbereich ist bezüglich  $\varphi$  nun nichtlinear.

Bei der Darstellung über  $pC$  waren viele Details im überhygroskopischen Bereich erkennbar und der hygroskopische Bereich war relativ klein. Hier, bei der Darstellung über  $\varphi$  ist nun der hygroskopische Bereich auf der x-Achse relativ gross und überhygroskopische Details sind nicht erkennbar. Wie bereits in Abschnitt 5.1.2 dargestellt wurde, ist der subjektive Eindruck, welcher Bereich für die Feuchtespeicherung des Materials besonders relevant ist, stark von der Wahl des Feuchtesorptionspotentials (z.B.  $\varphi$  oder  $pC$ ) abhängig. Physikalisch objektiv hängt es hauptsächlich von der Fragestellung ab: Wird ein Material bei hygroskopischen Umgebungsklimabedingungen untersucht, oder liegen Kondensationsbedingungen vor (Tauwasserausfall, Erdreich, Grundwasser, Regen)?

Wenn der Systemzustand im hygroskopischen Bereich liegt, profitiert man bei dem hier vorgelegten Modell mit zwei Regionen (hygroskopisch-überhygroskopisch) von der genaueren Materialcharakterisierung.

Die Parametrisierung wurde wiederum für die vier Materialien mit überhygroskopischen Messwerten durchgeführt; die Sorptionskurven der drei hier nicht dargestellten Materialien befinden sich in Anhang A.3.8. Die Materialien unterscheiden sich deutlich, aber das beschriebene Verfahren zur Verbindung von hygroskopischen und überhygroskopischen Kurven kann in allen Fällen angewendet werden.

Summa summarum ist also nun das zeitunabhängige Sorptionsverhalten vollständig parametrisiert. Dabei waren recht viele Rechenschritte erforderlich. Eine Zusammenfassung und Vereinfachung der Vorgehensweise wird weiter unten bei den Anwendungsempfehlungen diskutiert (Abschnitt 5.7).

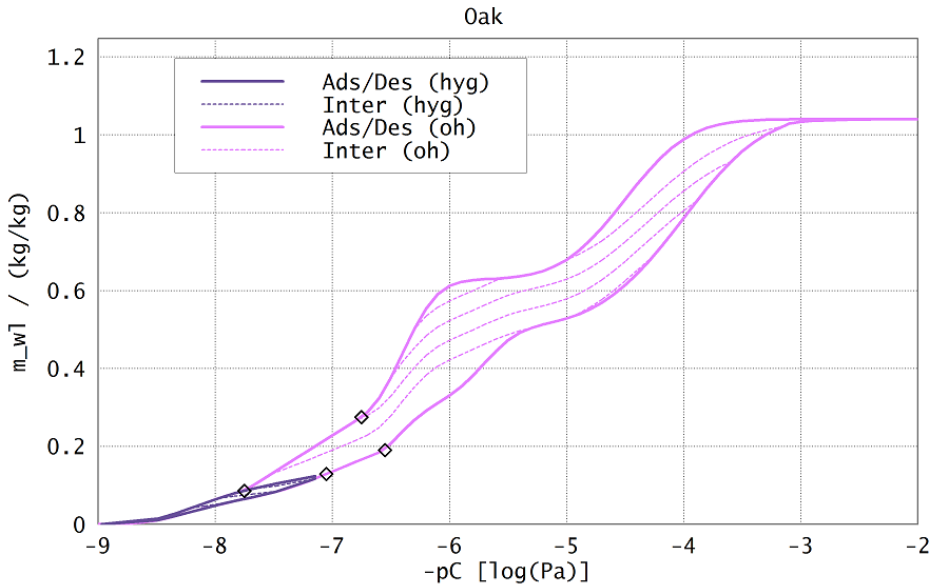


Abbildung 152. Hygroskopische und überhygroskopische Sorptionsschleife für das Material Eichenholz. Überhygroskopische Desorption als 4-modale Gaussfunktion, überhygroskopische Adsorption aus dem Mittelungsmodell. Hygroskopische Sorptionsschleife aus Polynomfunktionen. Zwischenkurven entsprechend dem Steigungsmodell. Die vier Punkte zwischen denen hygroskopischer und überhygroskopischer Bereich linear verbunden werden, sind gekennzeichnet. Aufgetragen ist der Feuchtegehalt in kg/kg gegenüber dem logarithmischen Kapillardruck in log(Pa).

## 5.6. Zeitabhängiges Sorptionsverhalten

Das in den vorangegangenen Abschnitten parametrisierte Sorptionskurvensystem berücksichtigt keine zeitabhängigen Effekte. Der Feuchtegehalt des Systems ist eine eindeutige Funktion der Vorgeschichte, d.h. eine Funktion  $m_{wl}(\varphi_1, \varphi_2, \dots)$ . Eine explizite Zeitabhängigkeit in der Form  $m_{wl}(\varphi_1, \varphi_2, \dots, t)$  taucht nicht auf. Thermodynamisch befindet sich das System auch bei Veränderungen der Randbedingung immer in einem stabilen oder dauerhaft metastabilen Gleichgewichtszustand, d.h. in einem lokalen Minimum des Kondensationspotentials.

Die physikalischen Grundlagen des zeithängigen Verhaltens bzw. der zeitabhängigen Hysteresis wurden in Abschnitt 2.5 umfassend dargestellt. Es wurde das Literaturergebnis nachvollzogen, dass es bei einer Änderung der relativen Luftfeuchte zu einer exponentiellen Annäherung der Kondensatmenge an den neuen Gleichgewichtswert kommt. Bei dem Langzeitexperiment (Abschnitt 4.2.2) wurde diese exponentielle Annäherung bestätigt; es wurden jedoch (zumindest bei der makroskopischen Probe) zwei parallele Prozesse mit unterschiedlicher Zeitkonstante beobachtet. In diesem Abschnitt werden nun zwei Aspekte erarbeitet:

- Mit dem parametrisierten Kondensationspotential (Abschnitt 5.2) und den hygroskopischen Sorptionskurven (Abschnitt 5.3) kann das zeitabhängige Systemverhalten bzw. die zeitabhängige Hysteresis konkret und anschaulich erklärt werden.
- Eine Beschreibung des zeitabhängigen Verhaltens in der Form  $m_{wl}(\varphi, \dots, t)$  soll angegeben werden. Damit kann das Ergebnis des Langzeitexperimentes beschrieben werden. Leider können auf der Basis der vorliegenden Messungen die Zeitkonstanten nicht vollständig parametrisiert werden. Ausserdem ist die konkrete Umsetzung der zeitabhängigen Hysteresis

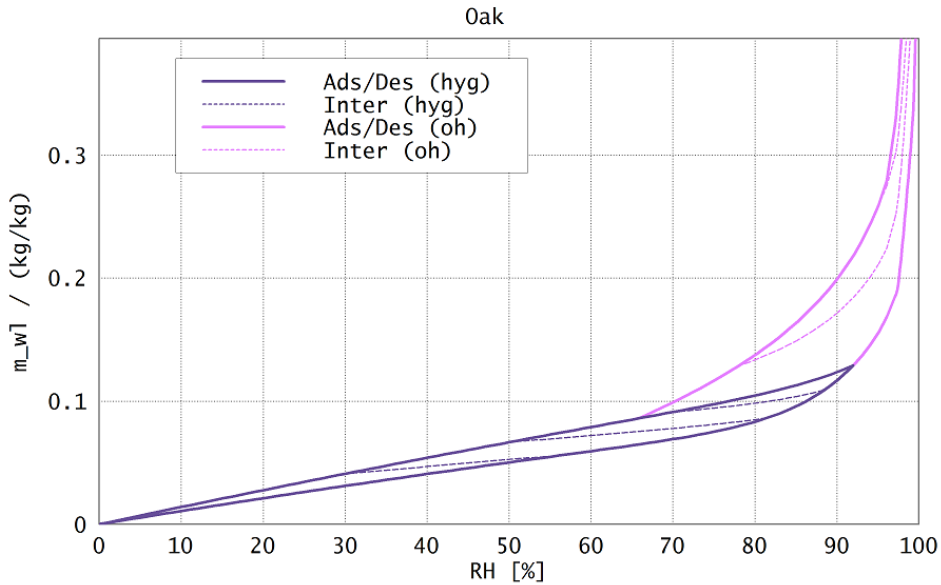


Abbildung 153. Hygroskopische und überhygroskopische Sorptionsschleife für das Material Eichenholz. Überhygroskopische Desorption als 4-modale Gaussfunktion, überhygroskopische Adsorption aus dem Mittelungsmodell. Hygroskopische Sorptionsschleife aus Polynomfunktionen. Zwischenkurven entsprechend dem Steigungsmodell. Aufgetragen ist der Feuchtegehalt in kg(liquid)/kg(dry) gegenüber der relativen Luftfeuchte  $\phi$  in % RH.

deutlich aufwendiger als die der zeitunabhängigen Hysterese. Insbesondere gilt dies, wenn eine Umkehrfunktion  $\varphi(m_{wl}, \dots, t)$  benötigt wird.

### 5.6.1. Zeitabhängige Hysterese bei Sorptionskurven und Kondensationspotential

Die Abbildung 154 zeigt das zeitabhängige Systemverhalten anhand der Sorptionskurven und des thermodynamischen Kondensationspotentials für einen repräsentativen Beispielfall. Das Material ist wieder Eichenholz.

Für die Beschreibung des zeitabhängigen Sorptionsverhaltens wird nun (zusätzlich zum Gesetz der exponentiellen Annäherung ans Gleichgewicht) die zentrale vereinfachende Annahme gemacht, dass sich der Systemzustand bei zeitabhängig hysteretischem Verhalten im Sorptionskurvensystem entlang der Gleichgewichtskurven bewegt. Dies ist in Wirklichkeit natürlich nur bei sehr langsamen Änderungen der Randbedingung der Fall, in Verbindung mit langsamen, „quasistatischen“ Zustandsänderungen des Systems. Der Beispielprozess zeigt ein System, welches von der Desorption bei 35% RH startet. Dann wird die Luftfeuchte auf den Maximalwert 92% RH erhöht und das System bewegt sich entlang der primären Adsorption in Richtung Adsorptionshauptkurve. Das System erreicht den Gleichgewichtszustand (2b) jedoch nicht, sondern kommt nur bis zum Zustand (2a). Dann sinkt die angelegte relative Luftfeuchte schon wieder ab auf den endgültigen Wert 80% RH und das System erreicht den Gleichgewichtszustand (3).

Dank des explizit bekannten thermodynamischen Kondensationspotentials kann man diesen Vorgang nun auch anschaulich im Bild nachvollziehen. Dies ist in Abbildung 155 dargestellt. Die vier Diagramme entsprechen den vier unterschiedlichen Domänengruppen (siehe Abschnitt 5.2). Die jeweils gültige Potentialkurve ändert sich mit der angelegten Randbedingung. Der Wassergehalt (x-Achse) reagiert nun nicht sofort, sondern bewegt sich zeitabhängig entlang des Potentialgradi-

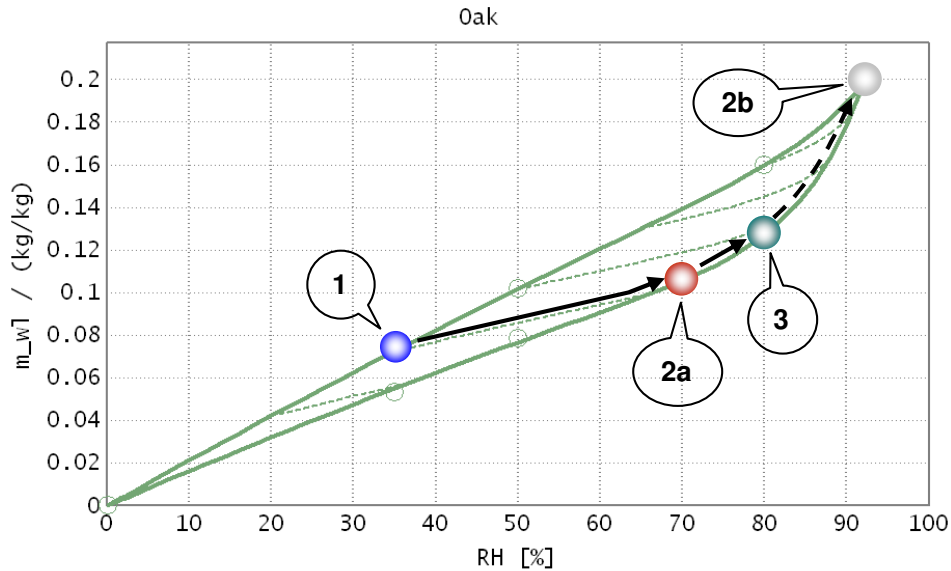


Abbildung 154. Sorptionsverhalten von Eichenholz für eine zeitabhängig angelegte relative Luftfeuchte. (1) die angelegte Luftfeuchte beträgt 35% RH. (2) die Luftfeuchte steigt kurzfristig auf 92% RH. (3) die Luftfeuchte sinkt wieder auf 80% RH.

enten. Für den dargestellten Beispielfall sei der zeitliche Verlauf von Befeuchtung und Trocknung genauer erläutert:

- Das System startet bei 35% RH auf dem Desorptionsast des Sorptionskurvensystems (1). Daher muss es den maximalen bei 35% RH erreichbaren Gleichgewichtsfeuchtegehalt besitzen. Das bedeutet: Die nichthysteretische Domänengruppe (unten links) befindet sich im eindeutigen Potentialminimum. Die hysteretischen Domänengruppen (80 → 50) und (50 → 35) sind wasserentleert. Die Domänengruppe (35 → 0) hat zwei Minima: teilfeucht und wassergesättigt. Um den maximalen Gleichgewichtsfeuchtegehalt zu erreichen, muss offensichtlich der wassergesättigte Zustand angenommen werden.
- Nun wird die relative Feuchte kurzzeitig auf den Maximalwert 92% RH erhöht (2). Der entsprechende Gleichgewichtszustand ist offensichtlich der wassergesättigte Zustand (2b). In der Tat haben bei 92% RH alle Domänengruppen ein eindeutiges Minimum beim maximalen Wassergehalt. Es soll jedoch nun das zeitabhängige Verhalten betrachtet werden. Bei dem thermodynamischen Potential bewegt sich der Systemzustand in allen vier Domänengruppen nach rechts, in Richtung grösseren Wassergehaltes. Nur in der vierten Gruppe (35 → 0) bleibt der Wassergehalt unverändert, weil diese bereits wassergesättigt ist. Am Punkt (2a) hat sich der Zustand erst einen Teil der jeweiligen Abhänge hinunterbewegt, am wenigsten in der Domänengruppe (80 → 50), wo der Abhang besonders flach ist, deutlich mehr hingegen in der zweiten Domänengruppe (50 → 30) und in der nichthysteretischen Domänengruppe.
- Die relative Luftfeuchte ändert sich nun auf einen Wert von 80% RH. Das System habe diesmal genug Zeit, sich bis in den zugehörigen Gleichgewichtszustand (3) zu bewegen: In der Domänengruppe (80 → 50) bewegt sich das System wieder zum trockenen Zustand zurück. Bei der nichthysteretischen Gruppe wird das Potentialminimum erreicht. In der Gruppe (35 → 0) verbleibt das System im maximal feuchten Zustand.

Man kann also die zeitabhängige Befeuchtung und Trocknung des Systems bei wechselnden Randbedingung als Bewegung des Systems in der Berg- und Tal Landschaft des Kondensationspotentials nachvollziehen.

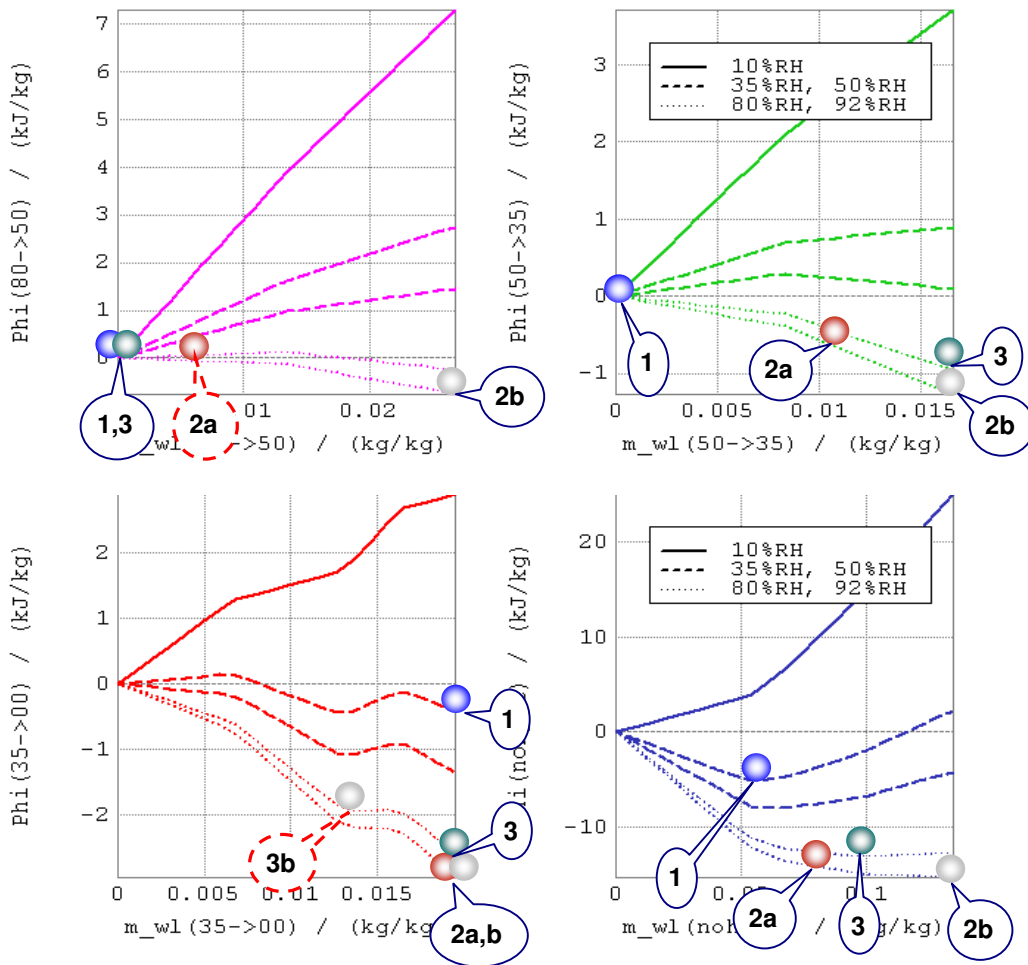


Abbildung 155. Sorptionsverhalten von Eichenholz im Bild des thermodynamischen Kondensationspotentials der vier Domänengruppen. (1) die angelegte Luftfeuchte beträgt 35% RH. (2) die Luftfeuchte steigt kurzfristig auf 92% RH. (3) die Luftfeuchte sinkt wieder auf 80% RH. Aufgetragen ist das Kondensationspotential (in Joule) über dem Feuchtegehalt (in kg/kg). Weitere Erläuterungen siehe Text.

Bei genauerer Betrachtung fallen zwei Besonderheiten auf, welche nachfolgend dargestellt werden sollen:

- In der Gruppe (80 → 50) bewegt sich der Systemzustand bis nach (2a) in den feuchteren Bereich. Das ist nur bei einer Luftfeuchte > 80% RH möglich, welche ja auch tatsächlich kurzzeitig angelegt wurde. Andererseits sieht man im Sorptionskurvensystem, dass bei (2a) der Systemzustand erst bis zur einer effektiven Luftfeuchte von ca. 70% RH gelangt ist. Wäre der Systemzustand (2a) tatsächlich mit dem Gleichgewichtszustand von 70% RH identisch, dann müsste die Gruppe (80 → 50) trocken sein. Hier zeigt sich also bereits eine Abweichung von der Annahme, dass das System nur Gleichgewichtszustände durchläuft.
- Die Gruppe (35 → 0) konnte während des ganzen Beispielprozesses bis hin zum Endzustand (3) den wassergesättigten Zustand nicht verlassen. Das Minimum des Kondensationspotentials blieb erhalten. Man entnimmt dem Sorptionskurvensystem, dass der Endzustand auf der Adsorptionskurve bei 80% RH liegt. Das bedeutet, es wird der trockenste Zustand eingenommen, der bei 80% RH stabil ist. Für die betrachtete Gruppe (35 → 0) ist dies offensichtlich nicht der wassergesättigte Zustand (3), sondern der Zustand (3b). Dieser Widerspruch wird dadurch gelöst, dass in dem glatten Sorptionskurvensystem das Anschmiegeverhalten der Zwischenkurven vernachlässigt wurde: Die Zwischenkurve mündet langsam in die Adsorption ein. In Wahrheit befindet sich der Systemzustand am Ende des Prozesses immer noch auf der Zwischenkurve. Er hat dann bei 80% RH einen etwas höheren Wassergehalt, entsprechend dem Zustand (3) und nicht dem Zustand (3b).

Man erkennt also eine Abweichung von der Annahme, dass sich das System entlang der Gleichgewichtskurven bewegt und eine Abweichung der idealisierten Sorptionskurven des Steigungsmodells von den wahren Sorptionskurven des Domänenmodells.

### 5.6.2. Beschreibung des zeitabhängigen Sorptionsverhaltens

Mit der im vorangegangenen Abschnitt dargestellten Annahme, dass das System sich auch bei zeitabhängiger Hysterese immer entlang der Gleichgewichtskurven des Sorptionskurvensystems bewegt und mit dem Gesetz der exponentiellen Annäherung (Abschnitt 2.5) soll nun der zeitabhängige Feuchtegehalt angegeben werden. Die Situation ist in der Abbildung 156 illustriert. Ausgehend von einem festen Punkt  $m_{wl,0}, \varphi_0$  kann der zeitabhängige Verlauf  $m_{wl}(t), \varphi(t)$  der Sorptionskurve für beliebige angelegte Feuchten  $\varphi_{app}$  (sowohl grösser als auch kleiner als  $\varphi_0$ ) berechnet werden. Über den Verlauf der in der Abbildung dick gezeichneten Kurve kann man die erwartete Gleichgewichtsfeuchte  $m_{wl,eq}$  ermitteln, welche sich nach hinreichend langem Warten einstellt. In Abschnitt 5.3.2 ergab sich für den Feuchtegehalt  $m_{wl,inter}$  auf den Zwischenkurven nach dem Steigungsmodell:

$$m_{wl,inter}(\varphi, \varphi_0, m_{wl,0}) = m_{wl,0} + \frac{1}{2}\alpha \cdot \begin{pmatrix} m_{wl,ads}(\varphi) - m_{wl,ads}(\varphi_0) \\ + m_{wl,des}(\varphi) - m_{wl,des}(\varphi_0) \end{pmatrix} \quad (5.68)$$

Diese Formel kann verallgemeinert werden, sodass sie auch noch die Bereiche der Hauptkurven mit einschliesst, wenn die Zwischenkurven in die Hauptkurven eingemündet sind (siehe Abbildung). Der Gleichgewichtszustand  $m_{wl,eq}(\varphi_{app})$  lautet dann:

$$m_{wl,eq}(\varphi_{app}, \varphi_0, m_{wl,0}) = \begin{cases} m_{wl,ads}(\varphi_{app}); & m_{wl,inter} < m_{wl,ads} \\ m_{wl,inter}(\varphi_{app}, \varphi_0, m_{wl,0}); & m_{wl,ads} < m_{wl,inter} < m_{wl,des} \\ m_{wl,des}(\varphi_{app}); & m_{wl,des} < m_{wl,inter} \end{cases} \quad (5.69)$$



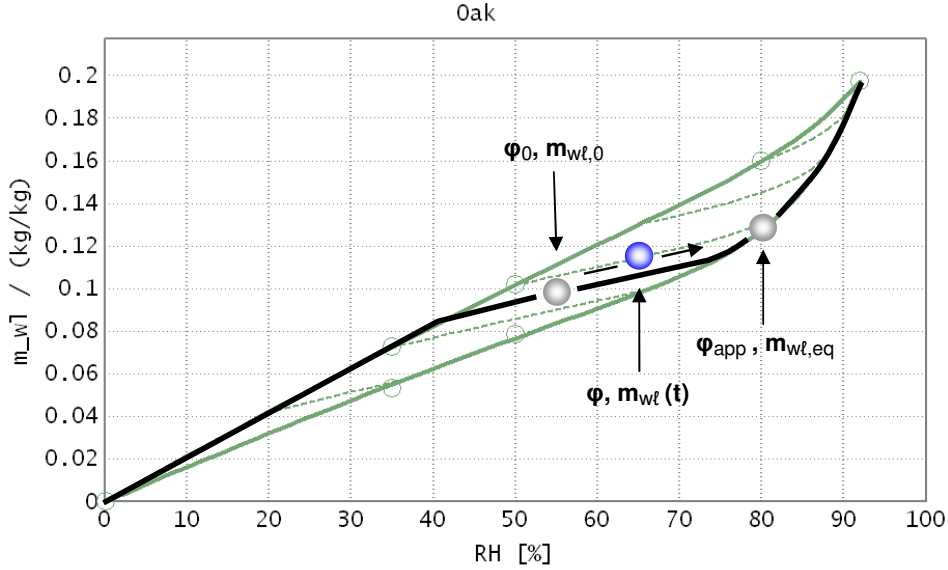


Abbildung 156. Verlauf der zeitabhängigen Sorption ausgehend von einem Punkt  $(\varphi_0, m_{wl,0})$  zur Zeit  $t_0$ . Mit der Zeit nähert sich der Systemzustand dem Gleichgewichtszustand  $(\varphi_{app}, m_{wl,eq})$  an, welcher durch die angelegte Luftfeuchte  $\varphi_{app}$  und die Lage auf der dick eingezeichneten Kurve gegeben ist.

Gemäß dem Exponentialgesetz ist eine exponentielle Annäherung des aktuellen Feuchtegehalt und dem Gleichgewichtsfeuchtegehalt zu erwarten, siehe Abschnitt 2.5.4:

$$N_{wl}(t) = N_{wl,eq} + (N_{wl}(t_0) - N_{wl,eq}) \cdot \exp(-k_{diff+react}(t - t_0)) \quad (5.70)$$

Unter Verwendung der Feuchtegehalte  $m_{wl}$  anstelle von  $N_{wl}$  und nach Umstellung ergibt sich:

$$m_{wl,eq} - m_{wl}(t) = (m_{wl,eq} - m_{wl}(t_0)) \cdot e^{-\ln 2 \cdot \frac{t-t_0}{\tau}} \quad (5.71)$$

Dies ist ein exponentieller Zerfall der Differenz zwischen aktuellem Feuchtegehalt und Gleichgewichtsfeuchtegehalt. Die empirische Konstante  $\tau$  ersetzt die Reaktionsratenkonstante  $k_{diff+react}$  und ist die Halbwertszeit, mit der sich die Differenz zwischen dem aktuellen Feuchtegehalt und dem Gleichgewichtsfeuchtegehalt des Materials abbaut.

Die zugehörige differentielle Gleichung lautet:

$$\begin{aligned} \frac{d(m_{wl,eq} - m_{wl}(t))}{dt} &= (m_{wl,eq} - m_{wl}(t_0)) \cdot e^{-\ln 2 \cdot \frac{t-t_0}{\tau}} \cdot \frac{-\ln 2}{\tau} \\ &= -\frac{\ln 2}{\tau} \cdot (m_{wl,eq} - m_{wl}(t)) \end{aligned} \quad (5.72)$$

Hieraus ergibt sich die gesuchte zeitliche Änderung des Feuchtegehaltes  $m_{wl}(t)$ :

$$\frac{dm_{wl}(t)}{dt} = \frac{\ln 2}{\tau} \cdot (m_{wl,eq} - m_{wl}(t)) \quad (5.73)$$

Über die Steigung der Sorptionskurve  $dm_{w\ell}/d\varphi$  (je nach Lage des aktuellen Punktes  $m_{w\ell}(t)$ ,  $\varphi(t)$  die Haupt- oder die Zwischenkurve) lässt sich daraus auch die zeitliche Änderung relativen Luftfeuchte  $d\varphi/dt$  bestimmen:

$$\begin{aligned}\frac{d\varphi(t)}{dt} &= \frac{d\varphi}{dm_{w\ell}} \cdot \frac{dm_{w\ell}(t)}{dt} \\ &= \left(\frac{dm_{w\ell}}{d\varphi}\right)^{-1} \cdot \frac{\ln 2}{\tau} \cdot (m_{w\ell,eq} - m_{w\ell}(t))\end{aligned}\quad (5.74)$$

Der Ausdruck  $dm_{w\ell}/d\varphi$  ist die Steigung der Zwischenkurve und ist aus der oben angegebenen Formel für die Zwischenkurven berechenbar.

Durch Einsetzen aller benötigten Gleichungen aus diesem Abschnitt ergeben sich schliesslich die gesuchten Zeitabhängigkeiten in der Form:

$$\begin{aligned}\frac{d\varphi}{dt}(m_{w\ell}, \varphi, \varphi_{app}) \\ \frac{dm_{w\ell}}{dt}(m_{w\ell}, \varphi, \varphi_{app})\end{aligned}\quad (5.75)$$

Man beachte nochmals, dass die Luftfeuchte  $\varphi$  jetzt zusammen mit dem Feuchtegehalt  $m_{w\ell}$  den aktuellen Systemzustand im Sorptionskurvensystem beschreibt. Sie ist diejenige Luftfeuchte, bei welcher sich das System im Gleichgewicht mit der Umgebung befinden würde. Man kann diese Luftfeuchte jetzt auch als *intrinsische Luftfeuchte der Kondensatphase* auffassen, welche nicht mehr mit der Randbedingung, also der *angelegten relativen Luftfeuchte*  $\varphi_{app}$  in der Gasphase identisch ist.

Die physikalische Ursache hierfür wurde bereits im Thermodynamik-Teil ausführlich besprochen: Die Kondensatphase oder Teile davon befinden sich im Ungleichgewicht mit der Gasphase. Dies äussert sich in unterschiedlichen chemischen Potentialen  $\mu_w$  innerhalb des REV. Beschreibt man die zeitabhängige Hysteresis pauschal durch ein Verdunstungsungleichgewicht zwischen Kondensat- und Gasphase (siehe Abschnitt 2.2.2.5, Abbildung 27), dann entspricht die intrinsische relative Luftfeuchte dem chemischen Potential der Kondensatphase und die angelegte relative Luftfeuchte dem chemischen Potential der Gasphase.

### 5.6.3. Parametrisierung des Modells durch die Messung

#### 5.6.3.1. Makroskopische Probe

In dieser Arbeit wurde das zeitabhängige Sorptionsverhalten bzw. die zeitabhängige Hysteresis mit dem Langzeitexperiment untersucht (Abschnitt 4.2.2). Bei den gemessenen makroskopischen Proben ( $4\text{ cm} \times 4\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ ) besteht die zeitabhängige Hysteresis allerdings aus zwei Komponenten:

- Der Verzögerung der Feuchteaufnahme aufgrund der endlichen Feuchteleitfähigkeit beim Eindringen der Feuchte in die makroskopische Probe: Hysteresis des Feuchtetransportes
- Der *lokalen* Verzögerung der Feuchteaufnahme aufgrund unterschiedlicher, in Kap.3 diskutierter Mechanismen (z.B. Lufteinschluss, langsame chemische Reaktionen): Hysteresis der lokalen Feuchtespeicherung.

Eine Trennung der beiden Effekte ist nur mit einem Modell zur Feuchteleitfähigkeit oder (besser) mit einer direkten Feuchtesorptionsmessung möglich. Die letztere kann entweder an sehr kleinen Proben erfolgen,<sup>136</sup> oder es wird bei der sogenannten „Augenblicksprofilmethode“ (IPM = „Instantaneous profile method“) mit kleinen Sensoren eine gleichzeitige lokale Messung von

<sup>136</sup> Entsprechende Geräte werden z.B. durch die Firma Quantachrome angeboten (Quantachrome, 1994, „Autosorb“, „Hydrosorb“) und durch die Firma HidenIsoChema (HidenIsoChema, 2006, „IgaSorp“).

Feuchtegehalt und/oder Feuchtesorptionspotential an mehreren Orten in einer makroskopischen Probe durchgeführt.<sup>137</sup>

Bei der Auswertung des Langzeitexperimentes wurden bereits die Zeitkonstanten und weitere Parameter bestimmt (Abschnitt 4.2.2, Tabelle 7). Im Unterschied zu der Gleichung für das Feuchtesorptionsverhalten  $m_{wl}(t)$  aus dem vorangegangenen Abschnitt wurde jedoch ein bimodales Verhalten gemessen, d.h. die zeitabhängige Feuchteaufnahme folgte dem Gesetz

$$m_{wl}(t) - m_{wl}(t_0) = (m_{wl,eq} - m_{wl}(t_0)) \cdot \left( 1 - b_1 \cdot e^{-\ln 2 \cdot \frac{t-t_0}{\tau_1}} - b_2 \cdot e^{-\ln 2 \cdot \frac{t-t_0}{\tau_2}} \right) \quad (5.76)$$

Ein Anteil  $b_1$  der Feuchte nähert sich schnell dem Gleichgewichtszustand an mit der Halbwertskonstante  $\tau_1$ , ein Anteil  $b_2$  nähert sich dem Gleichgewichtszustand langsamer an mit Halbwertskonstante  $\tau_2$ . Dies ist durch das Modell unabhängiger Domänen leicht erklärbar: Der eine Anteil  $b_1$  der Domänengruppen zeigt eine andere Zeitabhängigkeit als der andere Anteil  $b_2$ . Man muss also das System in zwei unabhängige Systeme (1,2) aufspalten:

$$\begin{aligned} b_1(t_0) \cdot (m_{wl,1}(t) - m_{wl,1}(t_0)) &= b_1 \cdot (m_{wl,eq,1} - m_{wl,1}(t_0)) \cdot \left( 1 - e^{-\ln 2 \cdot \frac{t-t_0}{\tau_1}} \right) \\ b_2(t_0) \cdot (m_{wl,2}(t) - m_{wl,2}(t_0)) &= b_2 \cdot (m_{wl,eq,2} - m_{wl,2}(t_0)) \cdot \left( 1 - e^{-\ln 2 \cdot \frac{t-t_0}{\tau_2}} \right) \end{aligned} \quad (5.77)$$

Die Gesamtbilanz ergibt sich dann aus

$$m_{wl}(t) = m_{wl,1}(t) + m_{wl,2}(t) \quad (5.78)$$

Die beiden Untersysteme erfüllen jedes für sich das Gesetz der exponentiellen Annäherung, mit entsprechenden Gleichungen

$$dm_{wl,1}/dt(m_{wl,1}, \varphi, \varphi_{app})$$

und

$$dm_{wl,2}/dt(m_{wl,2}, \varphi, \varphi_{app})$$

wie sie in Abschnitt 5.6.2 beschrieben wurden.

Im Prinzip müsste man für jedes dieser beiden Untersysteme ein eigenes Sorptionskurvensystem annehmen. Jedes der beiden Systeme hat unabhängige Zustandsgrößen, d.h. einen eigenen Feuchtegehalt und eine eigene intrinsische Luftfeuchte. Die Sättigungsfeuchten der beiden Untersysteme sind gegeben durch

$$\begin{aligned} m_{wl,sat,1} &= b_1 \cdot m_{wl,sat} \\ m_{wl,sat,2} &= b_2 \cdot m_{wl,sat} \end{aligned} \quad (5.79)$$

<sup>137</sup> Nach Scheffler (2008, S.77) kann bei der IPM-Methode entweder nur der Feuchtegehalt oder nur das Feuchtesorptionspotential gemessen werden, und die jeweils fehlende Grösse wird aus den Sorptionskurven bestimmt. Aus der zeitlichen Änderung des Feuchtegehaltes in den Kompartimenten, welche den Messtellen zugeordnet werden, lassen sich dann u.a. Aussagen über die Feuchteleitfähigkeit machen. Im aufwendigeren Fall werden Feuchtegehalt und Feuchtesorptionspotential gleichzeitig gemessen. Für die Untersuchung zeitabhängiger lokaler Hysteresis ist dieses Verfahren erforderlich: Man muss in Abhängigkeit vom lokalen Feuchtepotential wissen, wie der lokale Feuchtegehalt sich zeitabhängig ändert.

Die einfachstmögliche Annahme ist dass die beiden Sorptionskurvensysteme sich nur um das konstante Verhältnis  $b_1/b_2$  in den Feuchtegehalten unterscheiden. Das ist in Abbildung 157 dargestellt. Die beiden Untersysteme haben einen unterschiedlichen Maximalwert auf der y-Achse. Sie haben jeweils einen eigenen Systemzustand und eigene Zeitkonstanten  $\tau_1, \tau_2$ , mit welchen sie sich exponentiell dem Gleichgewichtszustand annähern, welcher durch die angelegte Feuchte  $\varphi_{app}$  gegeben ist. Mit dem beschriebenen Modell lässt sich das im Langzeitexperiment (Abschnitt 4.2.2)

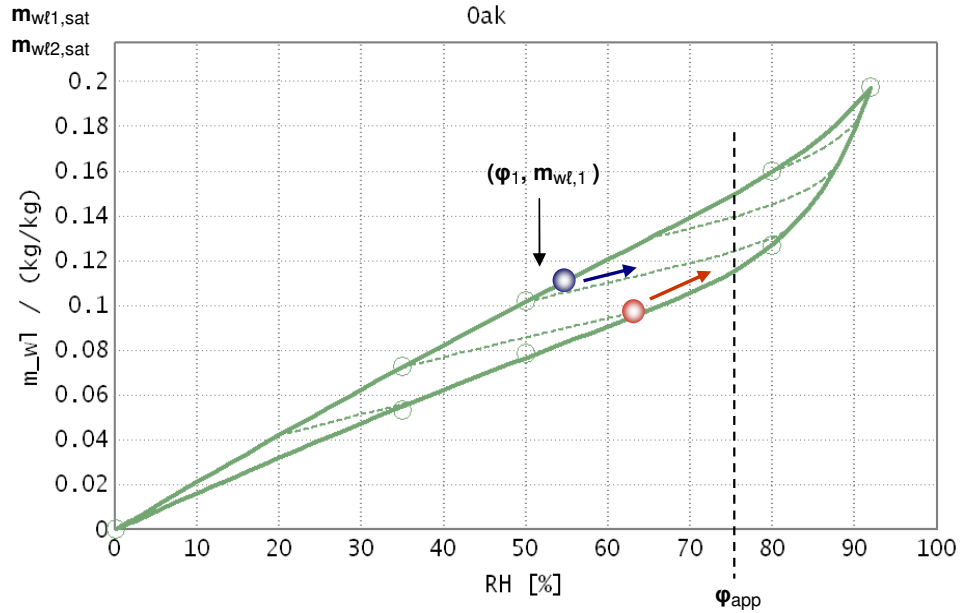


Abbildung 157. Zeitabhängiges Verhalten eines Sorptionssystems, welches aus zwei unabhängigen Untersystemen (0, 1) mit unterschiedlichen Zeitkonstanten  $\tau_1, \tau_2$  besteht.

beobachtete Sorptionsverhalten quantitativ wiedergeben.

Natürlich liegen diverse vereinfachende Annahmen zugrunde. Besonders kritisch ist die Annahme von festen Zeitkonstanten  $\tau_1, \tau_2$  in den Untersystemen. Es ist natürlich zu erwarten, dass diese Zeitkonstanten bei wachsender Probengröße zunehmen, weil die Hysterese des Feuchtetransportes zunimmt. Ausserdem ist zu erwarten, dass nicht alle Zustandsänderungen die gleiche Zeitabhängigkeit haben, wie der experimentell untersuchte Adsorptionsprozess ( $0 \rightarrow 92\% \text{ RH}$ ).

### 5.6.3.2. Systeme aus kleinen Volumenelementen

Für die Beschreibung von Feuchtespeicherung und Feuchtetransport in orts aufgelöster Form ist die Zerlegung des makroskopischen Probenkörpers in kleine Volumenelemente erforderlich. Die Volumenelemente genügen den gleichen Zustandsgleichungen, wie der makroskopische Probenkörper.<sup>138</sup> Sie unterscheiden sich lediglich durch die Randbedingungen bzw. die Austauschprozesse mit der Umgebung (vgl. Abschnitt 2.2.1). Wie jedoch im vorangegangenen Abschnitt bereits dargestellt wurde, ist die Parametrisierung der lokalen zeitabhängigen Hysterese aus den Messergebnissen am makroskopischen Probenkörper nicht möglich bzw. nicht einfach, weil dazu eine Trennung von Hysterese der Feuchtespeicherung und Hysterese des Feuchtetransportes erfolgen müsste.

<sup>138</sup> Unter der Annahme, dass im makroskopischen Probenkörper keine räumlichen Temperatur-, Feuchte- und Dampfdruckgradienten bestehen.

Es sollen jedoch an dieser Stelle bei bekannt angenommenen Parametern die erforderlichen Gleichungen für das konkrete Systemverhalten ermittelt werden. Die nachfolgende Abbildung untersucht die Situation für zwei benachbarte Volumenelemente und eine von aussen angelegte Randbedingung.

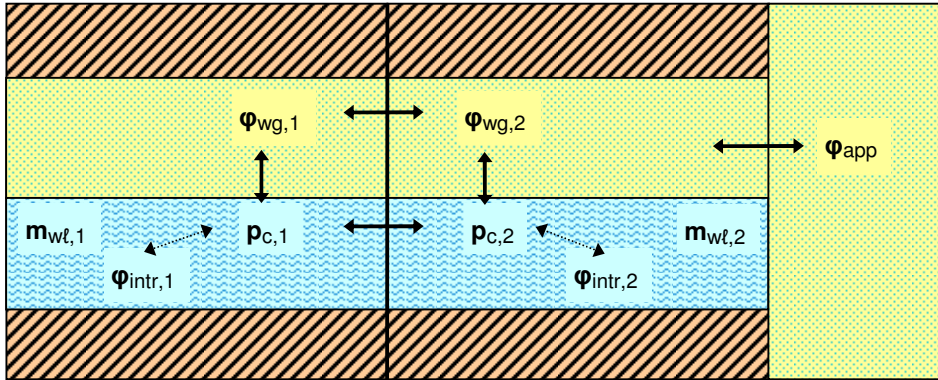


Abbildung 158. Feuchteauschaltung zwischen zwei benachbarten Volumenelementen und mit der Umgebung.

$m_{wl}$  und  $\varphi_{intr}$  bezeichnen den intrinsischen Zustand der hysteretischen Kondensatphase.  $\varphi_{wg}$  ist die relative Feuchte der Gasphase.  $p_c$  ist der „an der Grenzfläche“ ( $\ell g$ ) herrschende Kapillardruck und  $\varphi_{app}$  ist die von aussen angelegte relative Feuchte. Die stattfindenden Austauschprozesse sind durch Pfeile markiert. Sie unterscheiden sich in ihrer Geschwindigkeit:

1. Am schnellsten läuft der Transport flüssigen Wassers ab. Dieser wird durch den Wasserdruckgradienten  $grad(p_{free,\ell})$  bzw. bei konstantem Gasdruck auch durch den Kapillardruckgradienten  $grad(p_c)$  verursacht. Dennoch kann sich in der makroskopischen Probe über viele kleine Volumenelemente hinweg ein Druckgradient aufbauen.
2. Der Transport in der Gasphase ist langsamer als in der Flüssigphase und wird durch den Dampfdruckgradienten  $grad(p_v)$  verursacht.
3. Makroskopisch gibt es häufig Verdampfungsungleichgewicht, wie die Existenz einer Tasse Kaffee bei Umgebungsklima  $\varphi < 100\%$  RH bereits beweist. In den kleinen Materialporen hat die Gasphase jedoch nur eine minimale Feuchtespeicherung und eine sehr kleine verdampfte Kondensatmenge reicht für ein Verdampfungsungleichgewicht. Auch bei zeitunabhängiger Hysterese gilt für ein lokales Minimum des Kondensationspotentials  $\mu_{wl} = \mu_{wg}$  und somit Verdampfungsungleichgewicht.<sup>139</sup>
4. Die Transportprozesse der zeitabhängigen Hysterese sind vergleichsweise am langsamsten, also passt sich das zugehörige Feuchtesorptionspotential (z.B. die Feuchte  $\varphi_{intr}$ ) nur sehr langsam der lokalen Umgebungsbedingung (z.B. der Feuchte  $\varphi$ ) an. In der Abbildung sind entsprechend die Austauschpfeile nur dünn gestrichelt gezeichnet. Um eine einheitliche

<sup>139</sup> Bei Verdunstungsungleichgewicht ergibt sich thermodynamisch: Treibendes Potential ist das in Flüssig- und Gasphase identische chemische Potential. Nach Abschnitt 2.2.2.4 ist es dann eine Zustandsgrösse des gesamten Feuchtegehaltes:  $\mu_w = \partial U / \partial N_{w(l+g)}$  und es gilt  $\mu_{wl} = \mu_{wg} = \mu_w$ . Der Gradient des chemischen Potentials  $grad(\mu_w)$  verursacht die Entropieproduktion beim Feuchtetransport. Allerdings kommt noch eine endliche „Thermodiffusion“ hinzu, verursacht durch den Temperaturgradienten.

Unabhängig davon folgt aus anderen „mikromechanischen“ Überlegungen (viskose Flüssigkeit im Porensystem, Flug von Wasserdampfmolekülen über eine gedachte Grenzfläche), dass für den flüssigen Wassertransport hauptsächlich der Gradient des flüssigen Wasserdrucks  $p_{free,\ell}$  und für den gasförmigen Wassertransport der Gradient des Dampfdruckes  $p_v$  verantwortlich ist, unabhängig vom Temperaturgradienten (Funk, Ghazi Wakili, 2008).

Bezeichnung zu erreichen, sollen die anderen den zeitabhängigen Effekten zugeordneten Größen (Potentiale, Feuchtegehalte) ebenfalls mit *intr* („intrinsic“) bezeichnet werden.

„Nicht hysteretische“ Feuchtetransportmodelle mit ortsabhängiger Feuchteverteilung  $m_{wl}(x)$ , z.B. Grunewald (1997), berücksichtigen über endliche Leitfähigkeiten beim Feuchtetransport die Ungleichgewichte bei (1) und (2), gehen jedoch von Verdampfungsgleichgewicht bei (3) aus. Die zeitabhängige Hysterese im makroskopischen Probekörper (Abschnitt 5.6.3) wurde gerade umgekehrt interpretiert: Keine Ungleichgewichte (1) und (2), dafür ein Verdampfungsungleichgewicht (3). Damit ergibt sich die erwähnte abweichende intrinsische relative Feuchte der Kondensatphase (4), sie entspricht einem chemischen Potential in der Kondensatphase, welches sich von dem der Gasphase unterscheidet.

Versucht man nun, die zeitabhängige Hysterese und den orts aufgelösten Feuchtetransport zu kombinieren, dann ist folgendes zu beachten: Wenn die Gasphase von der Umgebung und von der Kondensatphase teilweise abgekoppelt ist, dann gibt es drei unterschiedliche chemische Potentiale ( $\mu_{wg}, \mu_{wl}, \mu_{env}$ ) bzw. drei relative Feuchten ( $\varphi, \varphi_{intr}, \varphi_{app}$ ).<sup>140</sup> Um den Feuchtetransport zu berechnen, müssen die Ströme zwischen diesen drei Bereichen bilanziert werden.

Wenn die Gasphase von der Kondensatphase und von dem Umgebungsreservoir abgekoppelt ist, dann hat sie – wie allgemein bekannt – fast keine Feuchtespeicherkapazität. In Wirklichkeit ist zu vermuten, dass die Gasphase mit einem Teil der Kondensatphase in relativem Gleichgewicht steht. Dieser Teil – Gasphase und Kondensatphase nahe der Oberfläche  $A_{lg}$  – ist der Anteil ohne lokale zeitabhängige Hysterese. Andere Bereiche der Kondensatphase (eingeschlossene Luft, chemische Reaktionsplätze usw.) bilden den Anteil mit lokaler zeitabhängiger Hysterese.

Wie ein ausgedehnter Probenkörper sich bei zeitabhängiger Hysterese verhält, macht man sich am einfachsten im elektrischen Ersatzschaltbild klar. Der Diffusionswiderstand ( $1/\text{Leitfähigkeit}$ ) entspricht dem Ohmschen Widerstand, die lokale Feuchtespeicherung der Ladung  $Q$  eines elektrischen Kondensators. Die Feuchtepotentiale entsprechen den elektrischen Spannungen  $V$ . Die Abbildung 159 zeigt das gesamte Schaltbild. In dem dargestellten Netzwerk hat jedes Volumenelement zwei Speicherelemente: Ein nicht hysteretisches und ein hysteretisches (mit Vorwiderstand). Das letztere ist für die lokale zeitabhängige Hysterese verantwortlich. Es ergeben sich drei Arten von Spannungen: Umgebung ( $env$ ), lokal ( $i, j$ ) und lokal-intrinsisch ( $intr, i, j$ ). Zwischen den Volumenelementen befinden sich Übergangswiderstände  $R_{trans}$ .

Der in dieser Arbeit überwiegend diskutierte Sonderfall, dass über das Gas - Perkulationsnetzwerk die Umgebungsluftfeuchte direkt in das betrachtete Volumen gelangt, entspricht verschwindenden Übergangswiderständen (Abbildung unten rechts). Wenn keine zeitabhängige lokale Hysterese auftritt, dann hat das Material innerhalb des REV keine inneren Widerstände  $R_{intr}$  (Abbildung unten links).<sup>141</sup>

Bei Feuchtespeicherung und -leitung sind folgende Überlegungen anzuwenden:

- Zwischen zwei Volumina 1, 2 gibt es nur geringe Potentialdifferenzen  $\mu_{w1} - \mu_{w2}$ . Hier wird üblicherweise die lineare Näherung angenommen, dass der Feuchtestrom proportional zur Potentialdifferenz ist. Die Feuchteleitfähigkeit ( $K = 1/R_{trans}$ ) hängt jedoch stark vom Feuchtegehalt ab.

<sup>140</sup> Bei gegebener Temperatur kann man über die Beziehungen beim idealen Gas aus dem chemischen Potential  $\mu$  das zugehörige  $\varphi$  ausrechnen und über die Kelvin-Gleichung aus  $\varphi$  das zugehörige  $p_c$ . Z.B. stellt man sich bei Randbedingung  $\mu_{env}$  bei anliegender Gasphase eine angelegte relative Luftfeuchte  $\varphi_{app}$  vor und bei Wasserkontakt einen Kapillardruck  $p_c$ . In der Kondensatphase kann das Sorptionskurvensystem ebenfalls über beliebigen Feuchtesorptionspotentialen aufgetragen werden (Abschnitt 5.1.2).

<sup>141</sup> Die Grösse der im Modell angenommenen Volumenelemente  $V_{REV}$  ist willkürlich; die Rechengenauigkeit erhöht sich bei kleineren Elementen. Man macht sich jedoch klar, dass man die lokale zeitabhängige Hysterese nicht einfach durch eine Verkleinerung der Volumenelemente berücksichtigen kann: Teilt man z.B. ein Volumen in zwei Hälften, dann halbieren sich die Kapazitäten der Kondensatoren  $C$  und  $C_{intr}$ , sowie die Übergangswiderstände  $R_{trans}$  in der verkürzten Richtung. Der Widerstand  $R_{intr}$  bleibt aber bestehen und der Anteil zeitabhängiger lokaler Hysterese  $C_{intr}/C$  bleibt konstant.



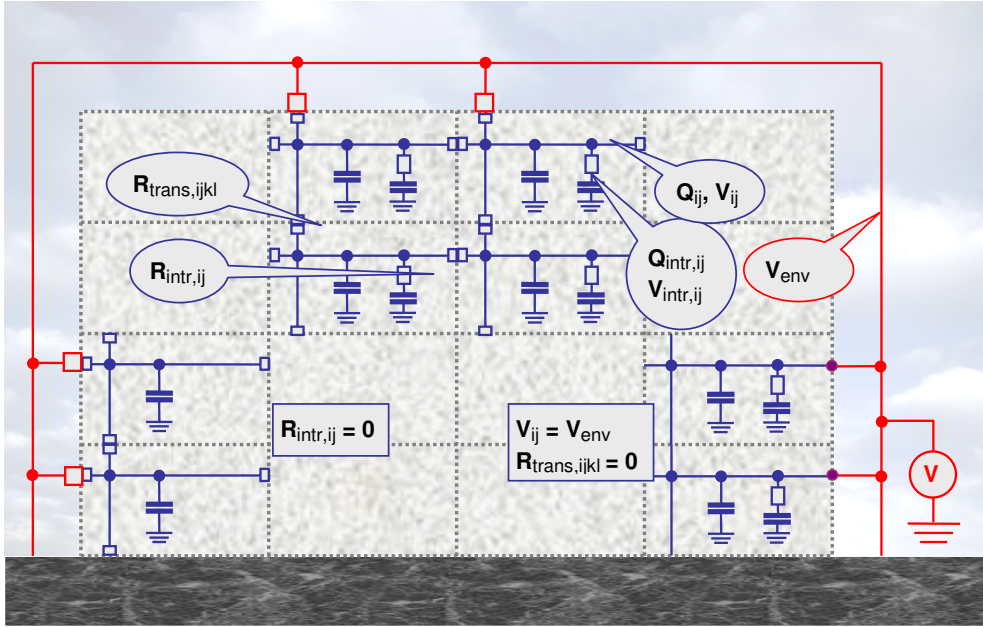


Abbildung 159. Hysteretischer Feuchtetransport und Feuchtespeicherung im elektrischen Ersatzschaltbild. Die Feuchtepotentiale  $p_c, \varphi, \mu_w$  entsprechen der Spannung  $V$ , die gespeicherte Feuchte der Ladung  $Q$ . Diffusionswiderstand und lokale Hysterese entsprechen Übergangswiderständen  $R_{trans}$  und intrinsischen Widerständen  $R_{intr}$ . Oben: Allgemeiner Fall. Unten links: Keine zeitabhängige lokale Hysterese. Unten rechts: Keine Hysterese des Feuchtetransportes.

- Die Feuchtespeicherkapazität ist durch den Verlauf auf dem zeitunabhängigen hysteretischen Sorptionskurvensystem gegeben. Das gilt sowohl für den lokal nichthysteretischen Anteil (ohne Vorwiderstand), als auch für den lokal hysteretischen Anteil (mit Vorwiderstand).
- Die Potentialdifferenz  $\mu_w - \mu_{w,intr}$ , welche an dem intrinsischen Widerstand anliegt, kann sehr viel grösser sein als zwischen zwei kleinen benachbarten Volumina; in diesem allgemeineren Fall wird hier angenommen, dass der Strom nicht proportional zur Potentialdifferenz ist, sondern zur Differenz des aktuellen Feuchtegehaltes zum Gleichgewichtsfeuchtegehalt  $m_{wl,intr} - m_{wl,intr,eq}$ , wodurch sich das Gesetz der exponentiellen Annäherung ans Gleichgewicht ergibt.<sup>142</sup> Zur Bestimmung von  $m_{wl,intr,eq}$  nach Abschnitt 5.6.2 kann nun als angelegte Feuchte  $\varphi_{app}$  die lokale Luftfeuchte  $\varphi$  der lokal nichthysteretischen Region verwendet werden.

Insgesamt ist das Modell zur zeitabhängigen lokalen Hysterese damit vollständig spezifiziert: Zwei Regionen im REV müssen angenommen werden. Die erste Region ist nichthysteretisch oder mit zeitunabhängiger Hysterese, mit Luftfeuchte  $\varphi$  und Feuchtegehalt  $m_{wl}$ . Die zweite Region ist zeitabhängig, mit eigener Luftfeuchte  $\varphi_{intr}$  und eigenem Feuchtegehalt  $m_{wl,intr}$ . Diese Region koppelt an die zeitunabhängige Region an gemäss dem Gesetz der exponentiellen Annäherung (Abschnitt 5.6.2). Die gesamte Feuchtespeicherkapazität  $m_{wl,sat}$  verteilt sich zu Anteilen  $b_1$  und  $b_2 = 1 - b_1$  auf die beiden Regionen und die Sorptionskurven beider Regionen sollen bis auf die Skalierung auf den Sättigungsgehalt gleich angenommen werden (Abschnitt 5.6.3.1). Dadurch ergibt sich automatisch das richtige zeitunabhängige Gleichgewichts-Sorptionskurvensystem,

<sup>142</sup> Bei kleiner Potentialdifferenz ergibt sich immer ein Gesetz der exponentiellen Annäherung, egal ob der Feuchtestrom proportional zur Potentialdifferenz oder zur Feuchtegehaltsdifferenz ist.



welches sich nach langem Warten einstellt. Die benötigten Parameter sind lediglich die Halbwertszeitkonstante  $\tau$  (entsprechend  $R_{intr}$ ) und die Anteile der beiden Regionen  $b_1$  und  $1 - b_1$ . Im ersten Anlauf kann angenommen werden, dass diese Parameter konstante, von den Zustandsgrößen unabhängige Materialeigenschaften sind.

## 5.7. Anwendung

### 5.7.1. Numerische Programme für Transportprozesse

Eine mögliche Anwendung der in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse zum Feuchtesorptionsverhalten von porösen Materialien sind numerische Programme zur Berechnung des Stofftransportes (Wärme, Feuchte, Luft, Salze usw.) z.B. bei Baustoffen, Baukonstruktionen aus porösen Materialien, im Boden / Erdreich oder in porösem Naturgestein.

Die Abbildung 160 zeigt die Darstellung einer Baukonstruktion aus der Beispielbibliothek des numerischen Wärme- und Feuchtesimulationsprogramm CHAMPS 1.5.4 (Nicolai, Grunewald, Fechner, 2008), vormals DIM 3.1, DELPHIN4, neuerdings weitergeführt unter dem Namen DELPHIN5. Man sieht, wie die Konstruktion in Referenzvolumina unterschiedlicher Grösse unterteilt

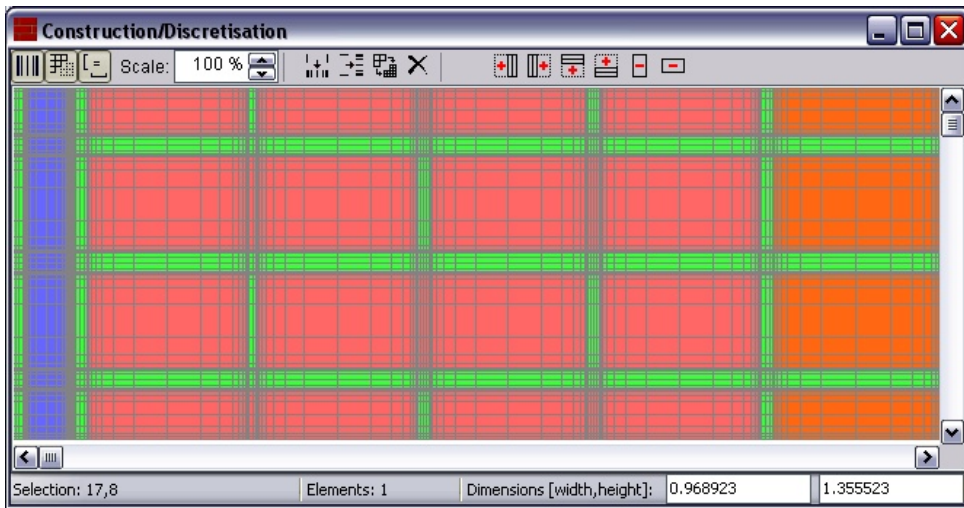


Abbildung 160. Screenshot aus dem numerischen Simulationsprogramms CHAMPS 1.5.4 (Nicolai, Grunewald, Fechner, 2008). Dargestellt ist ein Schnitt durch eine Ziegelwand (Ziegel und Mörtelfugen, an der Innenseite (links) mit einer Kalziumsilikatplatte gedämmt, an der Aussenseite (rechts) mit Klinker verkleidet.

(diskretisiert) ist. Die kleineren Volumenelemente, welche sich vorwiegend an den Materialgrenzen befinden, haben Abmessungen von 1 mm, die grösseren Volumenelemente im Materialinneren haben Abmessungen von 25 mm.

Neben dem dargestellten Beispiel gibt es auch noch viele andere, parallele Entwicklungen. Summarisch genannt seien hier im Bereich der Bauphysik die Computercodes WUFI (Kuenzel, 1994), MATCH (Pedersen, 1992), eine MATLAB-Implementation (SasicKalagasidis, 2004), (Hagentoft, 2004), sowie ein Programmcode von Espinosa (2004, S.145). Im Bereich der Bodenphysik existieren die Programme HYDRUS3D (Simunek, Sejna, van Genuchten, 2003), MACRO (Jarvis, 1994). Ein universales Programm ist FEMLAB (COMSOL, 2005).

Die numerische Simulation des Stofftransportes in porösen Materialien ist eine sehr umfangreiche Thematik. Das Transportmodell besteht aus dem zu lösenden Differentialgleichungssystem. Daneben spielt auch die Darstellung der auf die Konstruktion einwirkenden Klima- bzw. Randbedingungen eine Rolle: Temperatur, Luftfeuchte, Wind, Regen, lang- und kurzwellige Wärmestrahlung usw. Schliesslich ist die Materialcharakterisierung bedeutsam, d.h. die Bestimmung des Speicher- und Leitfähigkeitsverhaltens bezüglich der transportierten Größen (Wärme, Feuchte usw.). Dieser Aspekt wurde in der hier vorliegenden Arbeit untersucht.

Neben den spezialisierten Programmen kommt natürlich Software für mathematisch - naturwissenschaftliche Probleme in Frage, insbesondere für den flexiblen Entwurf und für die Parametrisierung von Modellen. Das für diese Arbeit beste Programm war „Euler“ (Grothmann, 2010). Es ist einfach zu erlernen und es erzeugt sehr hochwertige Grafiken. Es wurde bei den Rechnungen dieser Promotion kein mathematisches Problem angetroffen, dem es nicht gewachsen war. Das Programm ist frei verfügbar (GPL-Lizenz) und sicherlich eine bedeutende Errungenschaft für die freie Wissenschaft.

### 5.7.2. Das Transportgleichungssystem

Es folgt eine kurze Darstellung des Transportgleichungssystems. Genauere Ausführungen sollen an dieser Stelle nicht gemacht werden; eine eigene Darstellung wurde im Rahmen dieser Promotion angefertigt (Funk et al., 2006). Eine aktuelle Beschreibung findet sich z.B. bei Nicolai et al. (2008).

Bei Transportgleichungssystemen wird die Änderung von extensiven Grössen  $E_i$  in einem Volumenelement  $V_{REV}$  betrachtet. Dies können z.B. die Energie  $U$ , die Wassermasse  $M_w$  und die Luftmasse  $M_a$  sein. Von diesen Grössen lässt sich die volumetrische Dichte definieren:

$$\vec{\rho}_{REV} \equiv \rho_{REV}^{\vec{E}} \equiv \frac{\vec{E}}{V_{REV}} = \frac{(U, M_w, M_a)}{V_{REV}} \quad (5.80)$$

Desweiteren lassen sich die Ströme dieser Grössen definieren, welche den räumlichen Stoff- und Energietransport pro Flächen- und Zeiteinheit in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung beschreiben:

$$j_{x,y,z}^{E_i} = \frac{dE_i}{dA_{x,y,z} \cdot dt} \quad (5.81)$$

sowie Quellterme, d.h. Entstehung von extensiven Grössen innerhalb eines Volumenelementes pro Volumen- und Zeiteinheit:

$$\sigma^{E_i} = \frac{dE_i}{dV_{REV} \cdot dt} \quad (5.82)$$

Die Quellterme können unterschiedliche Ursachen haben: Phasenübergänge, Nichterhaltungsprozesse (z.B. irreversible Entropieproduktion  $dS_{irr}$ ) oder Quellen, welche durch die Transportgleichungen nicht berücksichtigt sind (z.B. innere Wärme, Feuchtezuflüsse usw.) Im hier vorliegenden Fall gehören auch die lokalen Ströme zwischen der zeitunabhängigen und der lokal zeitabhängigen Region hinzu (Abschnitt 5.6.3.2).

Es wird in einer linearen Transporttheorie davon ausgegangen, dass die Ströme  $j^{E_i}$  proportional zu Gradienten von irgendwelchen unabhängigen Zustandsgrössen  $Z_i$  in dem System sind. Für die oben gewählten Erhaltungsgrössen ergibt sich das folgende Gleichungssystem der „konstitutiven Gleichungen“ für die Ströme in  $x_k = x, y, z$ -Richtung:

$$\begin{pmatrix} j_k^{M_w} \\ j_k^{M_a} \\ j_k^U \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} K_{11} & K_{12} & K_{13} \\ K_{21} & K_{22} & K_{23} \\ K_{31} & K_{32} & K_{33} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} dZ_1/dx_k \\ dZ_2/dx_k \\ dZ_3/dx_k \end{pmatrix} \quad (5.83)$$

Für die Gleichung gibt es die suggestive Kurzschreibweise:

$$\vec{j}^{\vec{E}} = -\vec{K} \cdot \text{grad } \vec{Z} \quad (5.84)$$

Für die  $Z_i$  können beliebige Zustandsgrößen gewählt werden. Allerdings müssen dann Inhomogenitäten der Materialeigenschaften und Sprünge an Materialgrenzen zusätzlich berücksichtigt werden und es sind keine Aussagen über die Grösse der Leitfähigkeitskoeffizienten  $K_{ij}$  möglich. Bei thermodynamischen treibenden Kräften bzw. Zustandsgrößen  $F_{TD,i} = \text{grad } Z_i$  wird zusätzlich die lokale Entropieerzeugung  $\sigma^S$  bzw.  $dS_{irr}$  pro Zeit und Volumen aufgrund von Masse- und Energieströmen in Richtung der Kräfte berücksichtigt:

$$T \cdot \sigma^S \equiv T \cdot \frac{dS_{irr}}{dVdt} = \vec{j}^E \cdot \vec{F}_{TD} \geq 0 \quad (5.85)$$

Es ergeben sich typischerweise die Temperatur und chemische Potentiale für die  $Z_i$ , siehe z.B. Grunewald (1997).<sup>143</sup> Mit dem thermodynamischen Kondensationspotential aus dieser Arbeit lässt sich zusätzlich der Kapillardruck als treibende Kraft des flüssigen Feuchtetransportes ableiten (siehe Anhang A.1.12). Die Berücksichtigung von Sprüngen an den Materialgrenzen entfällt bei thermodynamischen Kräften. Die Gleichung legt nahe, dass für jeden Strom  $j^{Ei}$  eine Kraft  $F_{TD,i}$  ausreichend ist. Leider ist jedoch die Matrix  $K_{ij}$  nicht notwendig diagonal dominant. Demzufolge ist dann doch nicht nur ein Feuchtestrom aufgrund des chemischen Potentialgradienten  $\mu_w$  zu berücksichtigen, sondern auch noch z.B. die Thermodiffusion aufgrund des Temperaturgradienten. Um noch genauere Aussagen zu gewinnen, muss man das konkrete mikrophysikalische System betrachten. Im hier interessierenden Fall ist das die Diffusion von idealen Gasteilchen (Wasserdampf) über eine gedachte Grenzfläche (Bednar, 2000) und der laminare Strom von flüssigem Wasser im Porensystem (Whitaker, 1986). Es ergeben sich dann mehr oder weniger die bekannten treibenden Kräfte: Dampfdruckgradient  $\text{grad}(p_{wg})$  für den Dampftransport in der Gasphase und Flüssigdruckgradient  $\text{grad}(p_{free,\ell})$  bzw. Kapillardruckgradient für den Flüssigtransport in der Kondensatphase. Bei nicht allzu grossen relativen Luftfeuchten ist nach Glaser (DIN EN ISO 13788) auch der Dampfdruckgradient alleine eine gute Näherung. Ein Review zu dieser Thematik wurde im Rahmen dieser Promotion erstellt (Funk, Ghazi Wakili, 2008). Hat man sich auf die treibenden Potentiale einmal festgelegt, dann bleibt die konkrete Bestimmung der Leitfähigkeitskoeffizienten  $K_{ij}$  durch Modell und/oder Experiment eine umfangreiche Aufgabe, siehe z.B. Scheffler (2008).

Die Bilanzgleichungen ergeben sich aus den Erhaltungsgesetzen. Die Änderung einer Stoff- oder Energiemenge  $E_i$  muss die Summe der Zuflüsse in das Volumen zuzüglich der Quellterme sein:

$$\frac{\partial}{\partial t} E_i = - \int_{\partial V_{REV}} \vec{j}^{Ei} \cdot d\vec{A} + \int_{V_{REV}} \sigma^{Ei} \cdot dV_{REV} \quad (5.86)$$

Das Produkt  $\vec{j}^{Ei} \cdot d\vec{A}$  ist der über die Oberfläche  $dA$  fließende Strom, der das Volumenelement  $V_{REV}$  verlässt. Der erste Term beschreibt also die Änderung von  $E_i$  aufgrund von Strömen zwischen dem Volumenelement und der Umgebung, der zweite Term beschreibt die Änderung von  $E_i$  aufgrund der Quellterme. Mit Hilfe des Divergenzsatzes (Bronstein et al., 1995, S.533f.) kann man die Integralgleichung in eine Differentialgleichung umformen, indem man sie volumenspezifisch formuliert und das Volumen  $V_{REV}$  gegen Null gehen lässt. Es ergibt sich dann

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{E_i}{V_{REV}} \right) = \frac{\partial}{\partial t} \rho_{REV}^{Ei}(x, y, z, t) = - \sum_k \frac{\partial}{\partial x_k} \left( j_k^{Ei} \right) + \sigma^{Ei} \quad (5.87)$$

<sup>143</sup> Grunewald (1997, S.82) erhielt u.a. als Entropieproduktion aufgrund von Diffusion und Wärmeleitung:

$$T \cdot \sigma^S = - \sum_{k=x,y,z} j_k^Q \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial T}{\partial x_k} - \sum_{i=1}^N \sum_k j_{k,diff}^M \cdot \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial x_k} \right)_T$$

Diese Gleichung gilt sowohl für die flüssige Phase als auch für die Gasphase. Treibende Kraft des Latentwärmetransports  $j_k^Q$  (Wärmeleitung) ist also der Temperaturgradient, treibende Kraft des diffusiven Massentransportes der Massen  $M_i$  (Wassermasse, Luftmasse, Salzmasse) sind die „temperaturkonstanten Gradienten“ des chemischen Potentials  $(\partial \mu_i / \partial x_k)_T$ . Im Falle des diffusiven Feuchtetransportes in der Gasphase ( $i = wg$ ) entspricht der temperaturkonstante Gradient  $(\partial \mu_{wg} / \partial x_k)_T$  dem Dampfdruckgradienten (Funk, Ghazi Wakili, 2008).

Nach Einsetzen der Gleichungen für die Ströme ergibt sich

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{REV}^{E_i}(x, y, z, t) = - \sum_{j,k,k'} \frac{\partial}{\partial x_k} \cdot \tilde{K}_{jk,k'} \frac{\partial}{\partial x_k} Z_j \left( \rho_{REV}^{E_i}(x, y, z, t) \right) + \sigma^{E_i} \quad (5.88)$$

mit suggestiver Kurzschreibweise:

$$\frac{\partial \bar{\rho}_{REV}}{\partial t} = -div \left( \tilde{K} \left( \bar{\rho}_{REV} \right) \cdot grad \bar{Z} \left( \bar{\rho}_{REV} \right) \right) + \sigma^{\bar{E}} \left( \bar{\rho}_{REV}, t \right) \quad (5.89)$$

Dies ist ein nichtlineares parabolisches Differentialgleichungssystem für die orts- und zeitabhängigen Dichten  $\rho_{REV}^{E_i}(x, y, z, t)$ . (Bronstein et al., 1995, S.410f, Gl.9.78, 9.81). Es enthält eine einfache Ableitung in der Zeit und quadratische Ableitungen in  $x, y$  und  $z$ .

Neben den parabolischen Differentialgleichungen gibt es elliptische Differentialgleichungen, z.B. die Wellengleichung. Dort ist auch die Ableitung in der Zeit quadratisch. Dichtefluktuationen  $\delta \rho_{REV}^{E_i}$ , z.B. Schallwellen, breiten sich frei aus. Bei parabolischen Differentialgleichungen klingen Dichtefluktuationen dagegen ab. Werden von aussen keine Gradienten (Temperaturgradient, Feuchtegradient) angelegt, dann kommen im porösen Medium sehr rasch alle Transportprozesse aufgrund der hohen inneren Reibung zum Stillstand.

Alternative mathematische Beschreibungen desselben Problems ergeben sich, wenn man andere unabhängige Zustandsgrössen  $Y_i$  anstelle der Dichten  $\delta \rho_{REV}^{E_i}$  wählt (z.B. Temperaturen, Drücke usw.) Es ergibt sich dann das Differentialgleichungssystem

$$\tilde{S} \cdot \frac{\partial \vec{Y}}{\partial t} = -div \left( \tilde{K} \left( \vec{Y} \right) \cdot grad \bar{Z} \left( \vec{Y} \right) \right) + \sigma^{\bar{E}} \left( \vec{Y}, t \right) \quad (5.90)$$

Dieses System ist nun für die Funktionen  $Y_i(x, y, z, t)$  numerisch zu lösen. Zusätzlich ist nun allerdings eine Speichermatrix zu berechnen:

$$S_{ij} = \frac{\partial \rho_{REV}^{E_i}}{\partial Y_j} \quad (5.91)$$

Zusammengefasst ist ein Transportgleichungssystem durch folgende wesentlichen Komponenten gekennzeichnet:

1. die Wahl der unabhängigen Erhaltungsgrössen  $E_i$ , welche transportiert werden. Diese ist abhängig von der Natur des physikalischen Problems, welches gelöst werden soll.
2. die Wahl der treibenden Potentiale  $Z_i$  bzw. Gradienten  $grad(Z_i)$  für die Ströme  $j^{E_i}$
3. die Wahl des Vektors der unabhängigen Zustandsgrössen  $Y_i(x, y, z, t)$ , für welche die Differentialgleichung numerisch gelöst wird.

Nur der erste Punkt entscheidet über die Physik des Systems. Modelle welche sich in den Punkten 2 und 3 unterscheiden, sind im Prinzip mathematisch ineinander umrechenbar, auch wenn dies in der Praxis aufwendig ist, insbesondere wegen der Umrechnung der Leitfähigkeiten  $K_{ij}$ .

Man kann mit den drei Grössen  $E, Y, Z$  allgemein Transportmodelle klassifizieren. Bei Grunewald et al. (2006) sind z.B. die transportierten Grössen: Wassermasse  $M_{w(\ell+g)}$ , trockene Luftmasse  $M_a$ , Salzmasse  $M_s$  (ein Salz mit Kristallisations- und Lösungsgleichgewicht) und Energie  $U$ . Der Dichtevektor lautet damit:

$$\bar{\rho}_{REV} \equiv V_{REV}^{-1} \cdot (M_{w(\ell+g)}, M_a, M_s, U) \quad (5.92)$$

Grunewald löst das Gleichungssystem bezüglich des Zustandsvektors:

$$\vec{Y} = (\theta_{wl}, p_{ag}, \Psi_s, T) \quad (5.93)$$

also volumetrischer Wassergehalt, Luftdruck, eine Salzkonzentration und Temperatur. Bei Nicolai et al. (2008) wird das Gleichungssystem direkt bezüglich der Dichten  $\rho_{REV}^{Ei}$  gelöst.

Für die konkrete Berechnung wird das System in einzelne Volumenelemente diskretisiert, wie oben dargestellt. Dabei kann die Methode der finiten Elemente verwendet werden, bei welcher eine beliebige Form der einzelnen Volumenelemente möglich ist, so z.B. bei FEMLAB (COMSOL, 2005). Meistens wird jedoch die Methode der finiten Differenzen verwendet, mit einem Rechteckgitter der einzelnen Volumenelemente (siehe Abbildung 160).

Nach der Diskretisierung (Unterteilung in Volumenelemente) ergibt sich die folgende Differentialgleichung 1. Ordnung, welche zu lösen ist (Nicolai et al., 2008):

$$\frac{\partial \rho_{REV,i}^E}{\partial t} \cdot \Delta V_i = \sum_k \vec{j}_{i,k}^E \cdot \vec{n} \cdot \Delta A_{i,k} + \sigma_i^E \cdot \Delta V_i \quad (5.94)$$

wobei der Index  $i$  jetzt die unabhängigen Volumenelemente bezeichnet,  $V_i$  sind die entsprechenden Volumina, und  $A_{i,k}$  sind die Oberflächen dieser Volumina in den Richtungen  $k = x, y, z$ . Die Ströme  $\vec{j}_{i,k}^E$  fließen über die  $k$  Oberflächen in das Volumenelement. Die  $\sigma_i^E$  bezeichnen die Quellterme (externe Energiequellen, Feuchtequellen usw.) Insgesamt ergibt sich durch Ströme und externe Quellen die Änderung der Dichten  $\rho_{REV,i}^E$  in dem Volumenelement. Siehe die Abbildung 161.

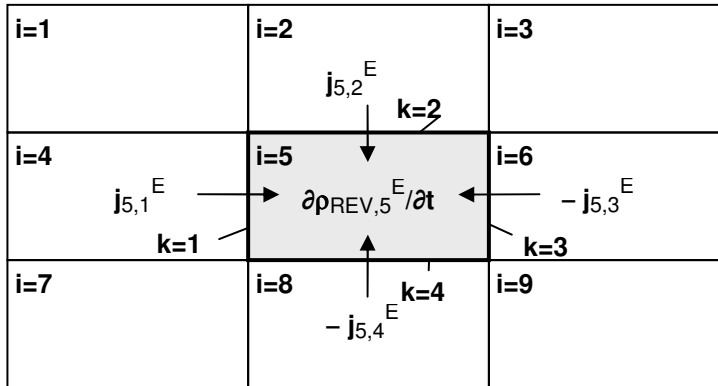


Abbildung 161. Numerische Lösung der Differentialgleichung in finiten Volumenelementen.

Das sich ergebende Gleichungssystem hat insgesamt die Form einer gewöhnlichen Differentialgleichung:

$$\frac{d\vec{Y}}{dt} = f(\vec{Y}, t) \quad (5.95)$$

welches durch Integration numerisch gelöst wird. Dabei ist  $\vec{Y}$  jetzt der Vektor der volumetrischen Dichten  $\rho_{REV,i}^E$  aller Volumenelemente  $i$ .

### 5.7.3. Modifikation der Gleichungen durch die Hysteresis

Numerische Simulationen des Wärme- und Feuchtetransportes können mit den Ergebnissen dieser Arbeit in zwei Richtungen erweitert werden: Zum einen durch die Integration eines Sorptionskurvensystems anstelle einer einfachen Sorptionskurve, also durch die Berücksichtigung eines zeitunabhängigen Sorptionskurvensystems anstelle einer einfachen nichthysteretischen Sorptionskurve. Zum anderen durch die zusätzliche Berücksichtigung lokaler, zeitabhängig hysteretischer Effekte.

#### 5.7.3.1. Berücksichtigung der zeitunabhängigen Hysteresis

Es wurde in dieser Arbeit für die zeitunabhängige Hysteresis ein Sorptionskurvensystem aus der Thermodynamik sowie der Domänentheorie abgeleitet und parametrisiert, welches zwei Sorptionschleifen enthält, eine für den hygroskopischen Bereich  $< 92\%$  RH und eine für den überhygroskopischen Bereich. Im Rahmen dieses Modells gibt es drei Sorptionskurven: Eine Adsorption von 0-100% RH, eine Desorption von 100-0% RH, sowie dazwischen eine Desorption von 92-0% RH, welche die Grenze zwischen hygroskopischem und überhygroskopischem Bereich kennzeichnet. Zwischen den drei Sorptionskurven kommt ein Steigungsmodell zum Einsatz; die Steigung der Sorptionszwischenkurven ergibt sich aus der gemittelten Steigung der Hauptkurven multipliziert mit dem Steigungsparameter  $\alpha$ , welcher den Wert  $\alpha_{hyg}$  bzw.  $\alpha_{OH}$  annimmt, je nachdem, ob man sich im hygroskopischen oder im überhygroskopischen Bereich befindet. Das Modell wurde ausführlich in den Abschnitten 5.3 bis 5.5 dargestellt. Die für eine numerische Rechnung benötigten Daten sind in Abbildung 162 zusammenfassend veranschaulicht. Da von den Autoren viele unterschiedliche

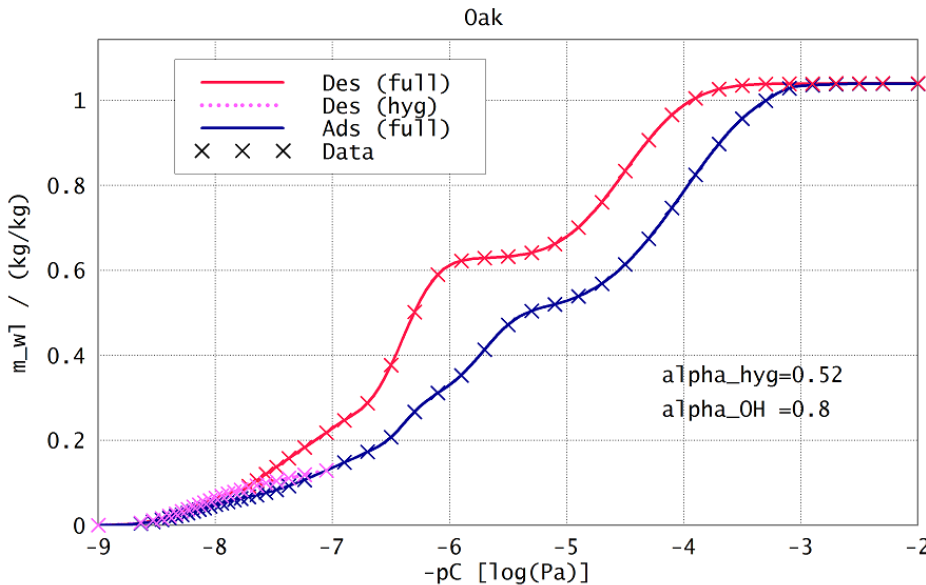


Abbildung 162. Daten des Sorptionskurvenmodells für die Beschreibung numerischer Rechnungen: Desorption, hygroskopische Desorption und Adsorption. Zwischen den berechneten Datenpunkten werden die Sorptionskurven durch Spline-Interpolation erzeugt. Hinzu kommen die hygroskopischen und überhygroskopischen Steigungsparameter  $\alpha_{hyg}$  und  $\alpha_{OH}$ .

Funktionen für die Sorptionskurven verwendet werden, ist es am sinnvollsten, wenn diese einfach durch Datenpunkte gegeben werden, zwischen denen dann das Numerik-Programm interpoliert. Die Berücksichtigung mehrerer Sorptionskurven erfordert auch Änderungen im Berechnungsverfahren des Programms. Ein Steigungsmodell für die Zwischenkurven kann prinzipiell in



eine numerische Simulation des Wärme- und Feuchtetransports integriert werden, wie etwa das Beispiel von MATCH (Pedersen, 1992) zeigt.

Mit den beiden Grössen: Wassergehalt  $m_{wl}$  und Kapillardruck  $p_c$  ist der Zustand des Kondensatsystems innerhalb der Sorptionsschleife eindeutig beschrieben. Allerdings ist dies immer noch eine Zustandsgrösse mehr als im nichthysteretischen Modell. Das bedeutet, es ist nicht mehr möglich, die Luftfeuchte aus dem Wassergehalt abzuleiten; vielmehr muss die Luftfeuchte oder der Kapillardruck als unabhängige Zustandsgrösse mitgeführt werden. Dies kann zum Beispiel erfolgen, indem bei der Integration der am Ende des vorigen Abschnittes beschriebenen Differentialgleichung  $dY/dt = f(Y, t)$  die Zustandsgrössen des vorangegangenen Zustandes „0“ bei der Berechnung des aktuellen Zustandes mitverwendet werden. Dann erhält man:

$$\begin{aligned} dt &= t - t_0 \\ dm_{wl} &= m_{wl} - m_{wl,0} \\ dp_c &= (dm_{wl}/dp_c)^{-1} \cdot dm_{wl} \\ p_c &= p_{c,0} + dp_c \end{aligned} \quad (5.96)$$

Der neue Kapillardruck  $p_c$  zum Zeitpunkt  $t$  lässt sich also unter Verwendung des vorangegangenen Zustandes bestimmen. Die Funktion  $dm_{wl}/dp_c$  ist durch das in Abschnitt 5.3.2 beschriebene hysteretische Sorptionsmodell für die Zwischenkurven gegeben:

$$\frac{dm_{wl}}{dp_c} = \alpha \cdot \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{dm_{wl,ads}}{dp_c} + \frac{dm_{wl,des}}{dp_c} \right) \quad (5.97)$$

jeweils mit unterschiedlichen Parametern  $\alpha$  und unterschiedlicher Desorptionskurve  $m_{wl,des}$  für den hygroscopischen und den überhygroscopischen Bereich. Um zu entscheiden, welche Parameter verwendet werden, muss geprüft werden, ob der Ausgangszustand  $(m_{wl,0}, p_{c,0})$  sich im Gebiet der hygroscopischen oder der überhygroscopischen Sorptionsschleife befindet.

Damit die Zwischenkurven auch in die Hauptkurven einmünden, muss am Schluss geprüft werden, ob der Zwischenkurvenbereich verlassen wurde und man sich auf den Hauptkurven befindet. In diesem Fall ist der erhaltene Wert für den Kapillardruck  $p_c$  entsprechend zu korrigieren:

$$\begin{aligned} \text{if } p_c > p_{c,ads}(m_{wl}) \quad \text{then } p_c &:= p_{c,ads}(m_{wl}) \\ \text{f } p_c < p_{c,des}(m_{wl}) \quad \text{then } p_c &:= p_{c,des}(m_{wl}) \end{aligned} \quad (5.98)$$

Es sind also lediglich geringe Modifikationen bei der Berechnung des Kapillardrucks vorzunehmen, um dieses Hysteresis-Modell in die numerische Simulation zu integrieren.

### 5.7.3.2. Berücksichtigung der zeitabhängigen Hysteresis

Die zeitabhängige Hysteresis lässt sich durch eine Erweiterung berücksichtigen, wie sie am Ende von Abschnitt 5.6.3.2 beschrieben wurde. Es ist innerhalb des REV eine zusätzliche zeitabhängige Region mit intrinsischem Feuchtegehalt  $m_{wl,intr}$  und intrinsischer Luftfeuchte  $\varphi_{intr}$  als neuer unabhängiger Zustandsgrösse zu berücksichtigen. Die gesamte Feuchtespeicherkapazität  $m_{wl,sat}$  wird zu Anteilen  $b \cdot m_{wl,sat}$  und  $(b - 1) \cdot m_{wl,sat}$  auf die normale und die zeitabhängige Region verteilt. Die Sorptionskurvensysteme beider Regionen sind identisch. Die zeitabhängige Region koppelt nur an die zeitunabhängige Region im gleichen REV und nicht an die benachbarten Volumenelemente (siehe Abbildung 159). Für die Kopplung ist das Gesetz der exponentiellen Annäherung des Feuchtegehaltes  $m_{wl,intr}$  ans Gleichgewicht  $m_{wl,intr,eq}(\varphi_{app})$  zu verwenden, dessen Formeln in Abschnitt 5.6.2 dargestellt sind. Die angelegte Luftfeuchte  $\varphi_{app}$  ist in diesem Fall die Luftfeuchte der zeitunabhängigen Region.

Damit ist im Prinzip ein Modell spezifiziert. Weitergehende, genauere Untersuchungen und Rechnungen zur zeitabhängigen Hysteresis würden jedoch ein grösseres Projekt darstellen, welches nicht mehr Bestandteil der hier vorliegenden Dissertation ist.

## 6. Zusammenfassung

### 6.1. Ergebnisse

In dieser Arbeit wurden das Feuchtespeicherverhalten sowie die Hysteresis des Feuchtespeicherverhaltens von stark unterschiedlichen porösen Materialien physikalisch untersucht.

Es wurde eine eigenständige Ableitung der thermodynamischen Grundlagen der Feuchtesorption gegeben.

Die dabei verwendeten extensiven Zustandsgrößen wurden ausgehend von einer allgemeinen Systembeschreibung nach dem Verfahren von Callen (1985) sorgfältig ausgewählt; durch Anwendung der Gleichgewichtsbedingungen aufgrund der Austauschprozesse zwischen den Phasen wurde ihre Zahl so gering wie möglich gehalten. Die Bedeutung der sich ergebenden intensiven Zustandsgrößen wurde ausführlich diskutiert.

Die Theorie von Grunewald (1997) wurde dahingehend erweitert, dass bei der Energie der Kondensatphase im porösen Medium eine hier sogenannte Porenwechselwirkungsenergie berücksichtigt wird. Diese entspricht im Kapillarkondensationsmodell den Oberflächenenergien des Systems. Für den allgemeineren Fall wurde gezeigt, dass die Porenwechselwirkungsenergie unabhängig vom Sorptionsmechanismus direkt aus der Sorptionsisotherme abgeleitet werden kann.

Energie und Entropie wurden bestimmt, indem das freie Wasser (Flüssig- und Gasphase) durch ein lineares Modell beschrieben wurde. Die Porenwechselwirkungsenergie wird auf die Energie der freien Flüssigkeit addiert.

Zur Charakterisierung des Feuchtespeicherverhaltens im porösen Medium wurde ein thermodynamisches Kondensationspotential abgeleitet. Es beschreibt das Kondensationsverhalten unter isothermen Bedingungen sowie bei konstantem Gasdruck. Der Systemzustand bewegt sich aufgrund des zweiten Hauptsatzes in Richtung von kleiner werdendem Kondensationspotential. Dieses Kondensationspotential bezieht sich (anders als z.B. die Gibbs-Energie) nur auf die Zustandsgrößen der kondensierten Phase. Die Hysteresis der Feuchtespeicherung wird durch ein Ungleichgewicht bei Verdampfung/Kondensation berücksichtigt. Zusätzlich kann die kondensierte Phase durch mehrere unabhängige Wassergehalte beschrieben werden. Bei der Herleitung ergaben sich besondere Anforderungen, da die üblichen thermodynamischen Potentiale - Energie, freie Energie, Gibbs-Energie, etc. - nur Gleichgewichts-Austauschprozesse mit der Umgebung berücksichtigen.

Porenwechselwirkungsenergie und thermodynamisches Kondensationspotential wurden für unterschiedliche in der Literatur beschriebene Sorptionsvorgänge berechnet und in Illustrationen dargestellt. Zunächst wurden nichthysteretische Vorgänge betrachtet: Mikroporenkondensation, Oberflächenadsorption und Kapillarkondensation. Dann wurden hysteretische Vorgänge untersucht: Bildung eines Wassertropfens, Kondensation in Tintenflaschenporen und beidseits offenen Poren nach dem Kapillarkondensationsmodell, eingeschlossenes Wasser in einem Porennetzwerk, chemische Bindung, Kondensation in einer nicht-inerten Materialstruktur (Tonplättchen), sowie Luft einschließen. Auch Trocknungsprozesse bei unterschiedlichen Temperaturen wurden betrachtet. Schliesslich wurden Porenwechselwirkungsenergie und thermodynamisches Kondensationspotential für das Modell elementarer unabhängiger Domänen berechnet. Die Domänentheorie wurde ausführlich dargestellt. Dabei wurde zwischen allgemeinen Domänen und elementaren Domänen (zwei Zuständen: feucht, trocken) unterschieden. Es wurde sehr allgemein untersucht, unter welchen Voraussetzungen das Domänenmodell angewendet werden kann.

Bei allen betrachteten hysteretischen Systemen ergeben sich mehrere Minima des Kondensationspotentials. Zwischen den Minima müssen Barrieren liegen. Das bedeutet, im hysteretischen Fall muss das Kondensationspotential  $\Phi_{TD}$  konvexe Bereiche haben:  $\partial^2 \Phi_{TD} / \partial^2 m_w^2 < 0$ . Es wurde

gezeigt, dass dann auch die Porenwechselwirkungsenergie konvexe Bereiche haben muss. Ein allgemeiner physikalischer Grund für das Auftreten von Hysterese sind demnach konvexe Bereiche in der Porenwechselwirkungsenergiefunktion.

Im nächsten Schritt wurde die Prozessdynamik untersucht. Zeitabhängige Hysterese tritt auf, wenn sich entweder die Randbedingungen des Systems (z.B. relative Luftfeuchte) so schnell verändern, dass das System nicht im lokalen Minimum des Kondensationspotentials verbleibt. Oder es tritt ein langsamer zeitabhängiger Übergang ein, bei welchem das System die Potentialbarrieren thermisch überwindet und in das globale Minimum wechselt. Die Überwindung von Potentialbarrieren aufgrund von thermischen Fluktuationen und die resultierende exponentielle Annäherung an den Gleichgewichtszustand wurde auf unterschiedlichen Wegen nachvollzogen, sowohl für einzelne Wassermoleküle, als auch für Molekülgruppen.

Insgesamt wurde das erste Ziel dieser Promotionsarbeit, die Beschreibung der hysteretischen Feuchtesorption auf einheitlicher physikalischer Grundlage, erreicht.

Das zweite Ziel der Promotionsarbeit bestand darin, die physikalischen Modelle durch Messungen zu parametrisieren und in eine Form zu bringen, in welcher sie für die praktische Anwendung verwendbar sind, z.B. Programme zur numerischen Berechnung des Wärme- und Feuchtetransportes.

Es wurden Messungen an 11 Materialien im hygroskopischen Bereich (0-92% RH) durchgeführt. Dabei kam das Klimakammervorgehen nach EN ISO 12571 zum Einsatz. Für die niederfeuchte Stufe (0% RH) und die hochfeuchte Stufe (92% RH) wurden zwei luftdichte Boxen aus Acrylglas angefertigt. Die hochfeuchte Box wurde mit Stickstoffgas inertisiert, um Schimmelbildung vorzubeugen.

Eine Adsorptionskurve wurde gemessen sowie mehrere Desorptionskurven (Hauptdesorption und primäre Desorptionen.) Desweiteren wurde ein Experiment durchgeführt, bei welchem der zeitabhängige Verlauf der Feuchtaufnahme von trockenen Proben bestimmt wurde, welche in eine Luftfeuchte von 92% RH eingebracht wurden. Diese Messung erfolgte über einen Zeitraum von einem halben Jahr.

Die Messungen wurden wie folgt ausgewertet: Das Adsorptions-Desorptionsverhältnis wurde bestimmt. Der maximale Fehler, den man bei der Bestimmung des Feuchtegehaltes bei den untersuchten Materialien macht, wenn man die Hysterese nicht berücksichtigt, beträgt im hygroskopischen Bereich 29%, typischerweise beträgt er 20% (ohne die Hysterese der Probentrocknung). Die Ergebnisse für die Adsorptions- und Desorptionskurven stimmten grössenordnungsmässig mit den Ergebnissen anderer Autoren überein.

Die Messungen waren ausreichend, um das Modell der einfachen unabhängigen Domänen (Poulovassilis, 1962), (Peralta, 1995a/b) zu parametrisieren. Damit wurde die Probentrocknung herausgerechnet und weitere Zwischenkurven bestimmt. Schliesslich wurden Abweichungen vom Modell der einfachen unabhängigen Domänen quantifiziert: Man ermittelt nämlich in einigen Domänengruppen negative (unphysikalische) Feuchtegehalte. Der Anteil dieser Feuchtegehalte am gesamten Sättigungsfeuchtegehalt schätzt die Grösse des Fehlers ab, welcher bei der Bestimmung von Sorptionskurven durch das Modell zu erwarten ist. Der Fehler lag meistens bei 5-7%, vereinzelt deutlich darüber (um 20%). Es wurde auch anhand allgemeiner Kriterien (Everett, 1952, 1954a/b) untersucht, ob die Messungen mit dem Modell unabhängiger Domänen verträglich waren oder nicht.

Bei der zeitabhängigen Messung wurde eine exponentielle Annäherung des Materialfeuchtegehaltes an den Gleichgewichtsfeuchtegehalt bestätigt. Allerdings wurde eine zweimodale Funktion mit zwei unabhängigen Halbwertszeitkonstanten benötigt. Die erste Halbwertszeitkonstante beschrieb einen schnellen Aufsättigungsprozess und lag in der Grössenordnung von einem Tag. Die zweite Halbwertszeitkonstante betrug etwa einen Monat. Der Feuchteanteil des langsamen Aufsättigungsprozesses betrug 0 bis 20% des Gesamtfeuchtegehaltes.

Mit den Messergebnissen wurde das thermodynamische Modell parametrisiert. Wohl erstmals wurde damit die Berg- und Talandschaft des thermodynamischen Kondensationspotentials für konkrete feuchtesorbierende poröse Materialien unter Berücksichtigung der Hysterese sichtbar gemacht werden (siehe auch das Titelbild). Voraussetzung ist jedoch die Gültigkeit des Modells

unabhängiger elementarer Domänen. Im Rahmen der Genauigkeit der hier durchgeführten hygroskopischen Messungen wurden vier unabhängige Feuchtegehalte von vier Domänengruppen als Zustandsgrößen benötigt.

Die verbleibende Aufgabe war schliesslich, die durch das Modell der unabhängigen Domänen korrigierten Messpunkte durch glatte Kurven anzunähern sowie ein einfaches anwendbares Modell für die Zwischenkurven anzugeben.

Für die funktionale Darstellung der Sorptionskurven (sowohl hygroskopisch als auch überhygroskopisch) wurden unterschiedliche in der Literatur beschriebene Kurven an die Messpunkte angepasst. Im hygroskopischen Bereich erwies sich eine Polynomfunktion als besonders brauchbar; im überhygroskopischen Bereich wurde eine multimodale Gauss-Funktion (Grunewald, Häupl, Bomberg, 2003) verwendet.

Für die Bestimmung der (nicht gemessenen) Adsorptionskurve im überhygroskopischen Bereich sowie für die Bestimmung von hysteretischen Zwischenkurven wurde auf Hysteresis-Modelle der Literatur zurückgegriffen. Eine grössere Zahl davon wurde implementiert und an die überhygroskopischen Messwerte angepasst. Als Adsorptionskurve wurde schliesslich der Mittelwert aus dem „universalen Modell“ (Mualem, 1977) und einem Parallelverschiebungsmodell in Anlehnung an Pham et al. (2005) gewählt.

Als einfaches anwendbares Modell für die Zwischenkurven wurde ein Steigungsmodell vorgeschlagen: Die Zwischenkurven verlaufen um einen Faktor („Steigungsparameter“) flacher als die gemittelte Steigung der Hauptkurven. Das Modell kann im hygroskopischen und im überhygroskopischen Bereich angewendet werden, allerdings mit unterschiedlichen Werten für den Steigungsparameter.

Der Steigungsparameter wurde im hygroskopischen Bereich so gewählt, dass er mit den Messungen und den Berechnungen aus dem Modell der unabhängigen Domänen konsistent ist. In der Tat liegen die nach beiden Modellen berechneten Kurven weitgehend übereinander. Im überhygroskopischen Bereich wurden die Zwischenkurven zuerst nach dem Domänenmodell von Mualem (1974) bestimmt. Dann wurde das Steigungsmodell daran angepasst.

Insgesamt wurden also für die zeitunabhängige Hysteresis die Sorptionskurven zuerst nach dem Domänenmodell bestimmt. Die Ergebnisse wurden - getrennt für den hygroskopischen und den überhygroskopischen Bereich - in ein einfaches Steigungsmodell überführt, welches an das genauere Domänenmodell bzw. an die Messung angepasst wird. Das Modell wurde, sofern Messdaten zur Verfügung standen, für alle Materialien parametrisiert.

Im überhygroskopischen Bereich ist die Charakterisierung des Materials weniger genau als im hygroskopischen Bereich, da hier weniger gemessene Sorptionskurven in das Modell einfließen und da grössere Abweichungen Modell - Realität zu erwarten sind. Durch die Trennung in die zwei Bereiche (hygroskopisch und überhygroskopisch) kann das Sorptionsverhalten im umfangreicher parametrisierten hygroskopischen Gebiet genau dargestellt werden, im überhygroskopischen Bereich ist die Genauigkeit geringer.

Abschliessend wurde kurz auf die Berechnung des Wärme- und Feuchtetransportes in porösen Materialien eingegangen. Für eine Berücksichtigung der zeitunabhängigen Hysteresis ist statt der nichthysteretischen Sorptionskurve das in dieser Arbeit berechnete Sorptionskurvensystem zu verwenden. Wassergehalt und relative Luftfeuchte sind nun unabhängige Zustandsgrößen. Die Werte zum jeweils aktuellen Zeitpunkt  $t$  können aus den Steigungen der Sorptionskurven und den Werten zum vorangegangenen Zeitpunkt  $t_0$  berechnet werden.

Für die Berücksichtigung der zeitabhängigen Hysteresis wurde ebenfalls ein Modell ausgearbeitet, allerdings nicht so umfangreich parametrisiert: In jedem Volumenelement befinden sich zwei Feuchtegehalte: Hysteretisch und nichthysteretisch. Der hysteretische Feuchtegehalt nähert sich exponentiell dem Gleichgewichtszustand.

### 6.2. Ausblick

Die in dieser Arbeit hergeleiteten Schleifen der Feuchtespeicherfunktion, hygroscopisch und überhygroscopisch, können auf einfache Weise in eine numerische Simulation integriert werden. Mithilfe der erstellten Rechenskripte könnten auch weitere Materialien charakterisiert werden, vorausgesetzt, es liegen Messwerte in vergleichbarem Umfang vor.

Würde man die Materialien vor Beginn der Sorptionsmessung nicht trocknen, sondern nur gut ablagern, so wären die Sorptionsschleifen besser geschlossen und es würde in der Tat nur die Hysteresis aufgrund der wechselnden Feuchtebedingung gemessen und nicht die Trocknungshysteresis. Modellbedingte Fehler beim Herausrechnen der Trocknungseffekte würden vermieden.

Im überhygroscopischen Bereich müssten zusätzliche Informationen über das Adsorptionsverhalten der Materialien aus Messungen gewonnen werden. Wie sich zeigte, ist die Abschätzung der Adsorptionskurve aus der Desorptionskurve recht ungenau. Man könnte zusätzlich z.B. Steighöhenexperimente zur Parametrisierung der Adsorptionskurve heranziehen.

Die Modellbeschreibung könnte in einigen Fällen erweitert werden, indem statt elementaren unabhängigen Domänen allgemeinere Domänen betrachtet. Das Kondensationspotential könnte dann mehr als zwei Minima haben oder der Zustand einer Domäne könnte von mehr als einem Feuchtegehalt abhängen. Auf diese Weise könnten auch Strukturveränderungen des Materials bei starken Änderungen der relativen Luftfeuchte bzw. bei Trocknung betrachtet werden.

Es würde sich anbieten, hygroscopische Messungen mit Geräten durchzuführen, in welchen sehr kleine Proben auf Präzisionswaagen gemessen werden, z.B. IGASorp (Fa. HidenIsochema) und Autosorb / Hydrosorb (Fa. Quantachrome). Dabei könnten die Sorptionskurven in kürzerer Zeit aufgenommen werden und deren Form wäre genauer bekannt. Außerdem wäre es möglich, die zeitabhängige lokale Hysteresis zu messen, unabhängig von der Verzögerung, welche durch das Eindringen der Feuchte in eine makroskopische Probe bedingt ist.

Das Forschungsgebiet der zeitabhängigen Hysteresis ist noch lange nicht abgeschlossen. In dieser Arbeit wurden lediglich Ansätze ausgearbeitet. Es muss sich noch zeigen, wie sowohl die sofortige Wasseraufnahme als auch die langsame Wasseraufnahme aufgrund von Umverteilungsprozessen oder aufgrund der Auflösung eingeschlossener Luft korrekt beschrieben werden können.

## A. Anhang

## A.1. Details zur Theorie

### A.1.1. Kondensationsverhalten von Systemen nach dem Virialsatz

In diesem Unterabschnitt sollen der Virialsatz und dessen Anwendung im Falle der Gravitationswechselwirkung und im Falle der Van-der-Waals-Wechselwirkung hergeleitet werden. Die Berechnung startet von der Gleichgewichtsbedingung:

$$\Sigma_k \vec{p}_k \cdot \vec{r}_k \xrightarrow{t > t_{\text{equilibrium}}} \text{const} \quad (\text{A.1})$$

Diese lässt sich nach (Gerthsen, 2002, S.38) umformen zu

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (\Sigma_k \vec{p}_k \cdot \vec{r}_k) &= 0 \\ \Leftrightarrow \Sigma_k \dot{\vec{p}}_k \cdot \vec{r}_k + \Sigma_k \vec{p}_k \cdot \dot{\vec{r}}_k &= 0 \\ \Leftrightarrow \Sigma_k \vec{F}_k \cdot \vec{r}_k + \Sigma_k \vec{p}_k \cdot \vec{v}_k &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Falls die Kräfte und Energien des Teilchens  $k$  wie folgt durch Potenzgesetze gegeben sind:

$$\begin{aligned} \vec{F}_k &= \Sigma_j \frac{C_{jk}}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|^n} \cdot \frac{\vec{r}_j - \vec{r}_k}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|} \\ E_{\text{pot},k} &= -\Sigma_j \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{n-1} \cdot \frac{C_{jk}}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|^{n-1}} \\ E_{\text{kin},k} &= \frac{\vec{p}_k^2}{2m} = \frac{1}{2} \vec{p}_k \cdot \vec{v}_k \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

so erhält man durch Einsetzen den Virialsatz. Es gibt also ein festes Verhältnis zwischen der kinetischen Energie der Translationsbewegung und der Bindungsenergie  $E_{\text{pot}}$ , welche durch die Wechselwirkungskräfte verursacht wird.

Es sollen nun vergleichend für den Fall der Gravitation und den Fall der chemischen (elektromagnetischen) Wechselwirkung die Energien  $E_{\text{kin}}, E_{\text{pot}}$  bestimmt werden und durch Einsetzen in das Virialtheorem entsprechende thermodynamische Zustandsgleichungen der Materie bestimmt werden.

Zuerst wird der Fall der Gravitation betrachtet. In diesem Fall ist die Wechselwirkungskraft zwischen den Teilchen die bekannte Newton-sche Kraft:

$$\vec{F}_{\text{grav},k} = \Sigma_j \frac{Gm_j m_k}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|^2} \cdot \frac{\vec{r}_j - \vec{r}_k}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|} \quad (\text{A.4})$$

somit

$$\begin{aligned} C_{jk} &= Gm_j m_k \\ n &= 2 \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

$n = 2$  bedeutet, dass die Wechselwirkungskraft mit dem Quadrat des Abstandes abnimmt. Die kinetische Energie der punktförmigen Massenteilchen entspricht der Energie der Translationsbe-



wegung (3 Freiheitsgrade). Somit ist die kinetische Gesamtenergie  $E_{kin,grav}$ :

$$\begin{aligned}
 E_{kin,grav} &= \frac{f}{2} N \cdot RT \\
 &\quad \left| \begin{array}{l} f = 3 \\ N = N_{\#} / N_{avogadro} = M / M_{mol,x} \end{array} \right. \\
 &= \frac{3}{2} \cdot \frac{M}{M_{mol,x}} \cdot RT
 \end{aligned} \tag{A.6}$$

Dabei wurde eine Teilchensorte „ $x$ “ mit effektiver Molmasse  $x$  betrachtet. (Z.B. Wasserstoff- und Heliumgas, Staubpartikel.)

Die Berechnung der potentiellen Energie  $E_{pot,grav}$  kann man für eine Kugel mit homogener Masse  $M$  und Radius  $R$  wie folgt berechnen (Unsöld, 2005, S.32). Bringt man an der Oberfläche einer bereits vorhandenen Kugel eine Masse  $dm$  an, so erhöht sich die Gravitationsenergie des Systems um

$$dE_{pot,grav} = -dm \cdot \frac{G \cdot M}{R} \tag{A.7}$$

Man kann nun die gesuchte Kugel durch Aufintegration über Kugelschalen berechnen:

$$\begin{aligned}
 E_{pot,grav} &= - \int dm \cdot \frac{G \cdot M}{r(M)} \\
 &= - \int_0^{r_{virial}} \rho \cdot 4\pi R^2 dR \cdot \frac{G \cdot \rho \cdot \frac{4}{3}\pi R^3}{R} \\
 &= - \frac{3}{5} G \cdot \frac{1}{r_{virial}} \cdot \left( \frac{4}{3} \pi r_{virial}^3 \rho \right)^2 \\
 &= - \frac{3}{5} \cdot \frac{G \cdot M^2}{r_{virial}}
 \end{aligned} \tag{A.8}$$

Schliesslich wird alles in das Virialtheorem eingesetzt und man erhält

$$\begin{aligned}
 E_{kin,grav} &= -\frac{1}{2} \cdot E_{pot,grav} \\
 \Leftrightarrow \frac{3}{2} \cdot \frac{M}{M_{mol,x}} \cdot RT &= -\frac{1}{2} \cdot \left( -\frac{3}{5} \right) \cdot \frac{G \cdot M^2}{r_{virial}} \\
 \Leftrightarrow RT &= \frac{1}{5} \cdot \frac{G \cdot M \cdot M_{mol,x}}{r_{virial}} \\
 \Leftrightarrow RT &= \frac{4\pi}{15} \cdot G \cdot \rho_x \cdot M_{mol,x} \cdot r_{virial}^2
 \end{aligned} \tag{A.9}$$

Dies ist also eine Beziehung zwischen der Temperatur  $T$ , der Dichte  $\rho_x$  und der Grösse  $r_{virial}$  des virialisierten Gebietes, in welchem sich das thermodynamische Gleichgewicht zwischen kinetischer und potentieller Energie einstellt. Es soll nun eine ähnliche Gleichung für das Van-der-Waals-Modell hergeleitet werden. Für dieses System ist die Energie der Wasserteilchen durch die Energiezustandsgleichung des Modells gegeben:

$$U = c_w \cdot N \cdot RT - a_w \cdot N^2 / V \tag{A.10}$$

Der erste Summand ist evidenterweise die kinetische Energie, der zweite Summand beschreibt die potentielle Energie der Teilchenwechselwirkung. Im Rahmen des Virialsatzes ist von der kinetischen Energie nur der Anteil der Translationsbewegung zu berücksichtigen. Somit erhält man

$$\begin{aligned} E_{kin,vdW} &= c_w \cdot N \cdot RT \\ E_{pot,vdW} &= -a_w \cdot N^2/V \end{aligned} \quad (A.11)$$

Betrachtet man wieder ein kugelförmiges, virialisiertes Gebiet, so erhält man für die potentielle Energie alternativ

$$\begin{aligned} E_{pot,vdW} &= -a_w \cdot N^2 / \left( \frac{4\pi}{3} \cdot r_{virial}^3 \right) \\ &= -\frac{3}{4\pi} \cdot a_w \cdot \frac{N^2}{r_{virial}^3} \end{aligned} \quad (A.12)$$

Wie bei der Gravitation muss sich auch im Van-der-Waals-Fall die potentielle Gesamtenergie auf die Wechselwirkungen der Moleküle zurückführen lassen. Für allgemeine intermolekulare Wechselwirkungsenergien gibt Atkins (2006, S.696) die folgenden Abstandsabhängigkeiten an:

- Ion-Ion-Bindung: Wechselwirkung  $E_{pot,ij} \propto 1/r$  (wie Gravitation);  $n - 1 = 1$ ;  $n = 2$
- Ion-Dipol:  $E_{pot,ij} \propto 1/r^2$ ;  $n - 1 = 2$ ;  $n = 3$
- Dipol-Dipol (ruhende polare Moleküle):  $E_{pot,ij} \propto 1/r^3$ ;  $n - 1 = 3$ ;  $n = 4$
- Dipol-Dipol (thermisch rotierende Moleküle):  $E_{pot,ij} \propto 1/r^6$ ;  $n - 1 = 6$ ;  $n = 7$
- London-Dispersion (induzierte Dipole; alle Arten von Molekülen):  $E_{pot,ij} \propto 1/r^6$ ;  $n - 1 = 6$ ;  $n = 7$
- Kovalente Bindung [ergänzt]: Harmonischer Oszillator,  $E_{pot,ij} \propto (r - r_0)^2$ ;  $n$  nicht definiert

Für fluide Phasen (flüssig und gasförmig) in welchen sich die Moleküle frei bewegen und wo kein Plasma vorliegt (Elektronen und Atomkerne getrennt), sind die Bindungsenergien bei polaren Molekülen durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung thermisch rotierender Moleküle gegeben und bei nicht polaren Molekülen durch die London-Dispersion. Diese Wechselwirkungen werden als Van-der-Waals-Wechselwirkung zusammengefasst (Van der Waals, 1873) und man erhält

$$\begin{aligned} n &= 7; \quad n - 1 = 6 \\ E_{kin,vdW} &= -\frac{1}{2} \cdot 6 \cdot E_{pot,vdW} \end{aligned} \quad (A.13)$$

Genau wie im Fall der Gravitation kann man die potentielle Energie  $E_{pot}$  nun aus der Integration über die Mikrozustände gewinnen. Dies ist z.B. in Wikipedia (2008, Stichwort „Van-der-Waals-Equation“) beschrieben. Die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Molekülen ist durch das Van-der-Waals-Potential gegeben:

$$E_{pot,ij}(r) = \begin{cases} -\varepsilon \cdot \left(\frac{d}{r}\right)^6 & r \geq d \\ \infty & r < d \end{cases} \quad (A.14)$$

Betrachtet man nun wieder ein virialisiertes Gebiet mit der molaren Teilchenzahl  $N$  und dem Volumen  $V$ , so erhält man die potentielle Wechselwirkungsenergie eines Teilchens, indem man

seine Wechselwirkung mit den anderen Teilchen aufsummiert bzw. integriert.

$$\begin{aligned}
 E_{pot,vdW} &= \frac{1}{2} \cdot N \cdot N_{avogadro} \cdot \sum_j \cdot E_{pot,ij} \\
 &= \frac{1}{2} \cdot N \cdot N_{avogadro} \cdot \int_d^{r_{virial}} E_{pot,ij}(r) \cdot \frac{N \cdot N_{avogadro}}{V} \cdot 4\pi r^2 dr \\
 &\quad | r_{virial} \rightarrow \infty \\
 &\approx \frac{1}{2} \cdot N \cdot N_{avogadro} \cdot \int_d^{\infty} E_{pot,ij}(r) \cdot \frac{N \cdot N_{avogadro}}{V} \cdot 4\pi r^2 dr
 \end{aligned} \tag{A.15}$$

Man stellt insbesondere fest, dass der Wert des Integrals - anders als bei der Gravitation - gar nicht von  $r_{virial}$  mehr abhängt. die Wechselwirkungsenergie fällt mit  $1/r^6$  so schnell ab, dass man oBdA  $r_{virial} = \infty$  setzen kann. Ausführung dieses Integrals ergibt (siehe Wikipedia) in der Tat den Ausdruck für die potentielle Energie in der Form

$$E_{pot,vdW} = -a_w \cdot N^2 / V \tag{A.16}$$

wobei die Wechselwirkungskonstante  $a_w$  nun mit den Parametern des Van-der-Waals- Wechselwirkungspotentials wie folgt identifiziert werden kann:

$$a_w = \varepsilon \cdot \frac{2\pi \cdot d^3}{3} \cdot N_{avogadro}^2 \tag{A.17}$$

Das Virialtheorem lautet für das Van-der-Waals-Modell also:

$$\begin{aligned}
 E_{kin} &= -\frac{1}{2} \cdot 6 \cdot E_{pot,van-der-Waals} \\
 \Leftrightarrow c_w \cdot N \cdot RT &= -3 \cdot (-a_w) \cdot N^2 / V \\
 \Leftrightarrow RT &= 3 \cdot \frac{a_w}{c_w} \cdot \frac{N}{V} \\
 \Leftrightarrow RT &= 3 \cdot \frac{a_w}{c_w} \cdot \frac{1}{M_{mol,w}} \cdot \rho_w
 \end{aligned} \tag{A.18}$$

### A.1.2. Gibbs-Energie des zweikomponentigen Van-der-Waals-Systems

Für das im Haupttext (Abschnitt 2.1.2) beschriebene Van-der-Waals-System aus Wasserdampf und trockener Luft soll hier das thermodynamische Extremalpotential, d.h. die Gibbs-Energie  $G$ , im Detail hergeleitet werden.

#### A.1.2.1. Hauptsatz, Euler- und Gibbs-Duhem-Gleichungen

Für die thermodynamischen Grössen  $U$ ,  $S$  und  $G$  lassen sich unmittelbar die folgenden grundlegenden Gleichungen angeben: Hauptsatz, Euler-Gleichung, Gibbs-Duhem-Gleichung (zur genaueren Erläuterung siehe Abschnitt 2.2.2.3). Die Euler-Gleichung ergibt sich bei einem „homogenen“ System durch Integration des Hauptsatzes. Die Gibbs-Duhem-Gleichung ergibt sich als Differenz zwischen Hauptsatz und Euler-Gleichung.

In der Rechnung zu bestimmen ist dann jeweils die Fundamentalgleichung. Diese ist das thermodynamische Potential in Abhängigkeit derjenigen Zustandsgrössen, welche im Hauptsatz variiert

werden. Die Kenntnis einer Fundamentalgleichung ist ausreichend, um das System thermodynamisch vollständig zu charakterisieren.

Zunächst ergibt sich für die Energie:

Hauptsatz (U):

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV + \mu_w \cdot dN_w + \mu_a \cdot dN_a \quad (\text{A.19})$$

Euler (U):

$$U = \iiint dU \stackrel{\text{Homogeneity}}{=} T \cdot S - p \cdot V + \mu_w \cdot N_w + \mu_a \cdot N_a \quad (\text{A.20})$$

Gibbs-Duhem (U):

$$\begin{aligned} 0 &= dU - d(U_{\text{Euler}}) \\ &= (TdS - pdV + \mu_w dN_w + \mu_a dN_a) - d(TS - pV + \mu_w N_w + \mu_a N_a) \\ &= dT \cdot S - dp \cdot V + d\mu_w \cdot N_w + d\mu_a \cdot N_a \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

Fundamentalgleichung (U):

$$U(S, V, N_w, N_a) \quad (\text{A.22})$$

Aus dem Hauptsatz gewinnt man durch Umformung für die Entropie.

Hauptsatz (S):

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} \cdot dV - \frac{\mu_w}{T} \cdot dN_w - \frac{\mu_a}{T} \cdot dN_a \quad (\text{A.23})$$

Euler (S):

$$S = \frac{1}{T} U + \frac{p}{T} \cdot V - \frac{\mu_w}{T} \cdot N_w - \frac{\mu_a}{T} \cdot N_a \quad (\text{A.24})$$

Fundamentalgleichung (S):

$$S(U, V, N_w, N_a) \quad (\text{A.25})$$

Für die Gibbs-Enthalpie erhält man die entsprechenden Gleichungen aus ihrer Definition.

Definition (G):

$$G \equiv U - TS - (-p) V \quad (\text{A.26})$$

Hauptsatz (G):

$$\begin{aligned} dG &\equiv d(U - TS - (-p) V) \\ &= \underbrace{(TdS + (-p) dV + \mu_a dN_a + \mu_w dN_w)}_{dU} \\ &\quad - TdS - dT \cdot S - (-p) dV - (-dp) \cdot V \\ &= -dT \cdot S + dp \cdot V + \mu_a \cdot dN_a + \mu_w \cdot dN_w \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

Euler (G):

$$\begin{aligned} G &\equiv U - TS - (-p) V \\ &= (TS + (-p) V + \mu_w N_w + \mu_a N_a) - TS - (-p) V \\ &= \mu_a \cdot N_a + \mu_w \cdot N_w \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

Gibbs-Duhem (G):

$$\begin{aligned} 0 &= dG - dG \\ &= dT \cdot S - dp \cdot V + d\mu_a \cdot N_a + d\mu_w \cdot N_w \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

Fundamentalgleichung (G):

$$G(T, -p, N_w, N_a) \quad (\text{A.30})$$

Die Gibbs-Duhem-Beziehungen für  $G$  und  $U$  unterscheiden sich nicht. Dies ist auch nicht verwunderlich, da es eine reine Beziehung zwischen den intensiven und den extensiven Grössen ist. Die nächste Aufgabe besteht darin, die Fundamentalgleichung für  $G$  zu finden.

### A.1.2.2. Entropie, chemische Potentiale und Gibbs-Energie

Setzt man die temperaturabhängige Zustandsgleichung für die Energie in die temperaturabhängige Zustandsgleichung für die Entropie ein, so erhält man:

$$\begin{aligned} S &= N_w \cdot R \cdot \ln \left( \left( \frac{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a}{N_w} \right) \cdot \left( \frac{U_w}{N_w} + \frac{a_w \cdot N_w}{V} \right)^{c_w} \right) \\ &\quad + N_w \cdot s_{0,w} \\ &\quad + N_a \cdot R \cdot \ln \left( \left( \frac{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a}{N_a} \right) \cdot \left( \frac{U_a}{N_a} \right)^{c_a} \right) \\ &\quad + N_a \cdot s_{0,a} \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

Jetzt ist die Entropie nun eine Funktion der Form

$$S = S(V, U_w, U_a, N_w, N_a) \quad (\text{A.32})$$

Als nächstes müssen die beiden Energien  $U_w, U_a$  auf die Gesamtenergie  $U$  bezogen werden. Dies wird durch Gleichsetzen der gemeinsamen Temperatur  $T$  möglich:

$$T = \frac{U + N_w^2 \frac{a_w}{V}}{c_w N_w \cdot R + c_a N_a \cdot R} = \frac{U_a}{c_a N_a \cdot R} = \frac{U_w + N_w^2 \frac{a_w}{V}}{c_w N_w \cdot R} \quad (\text{A.33})$$

Die Teilenergien als Funktion der Gesamtenergie sind damit:

$$u_a(U, V, N_w, N_a) = \frac{U_a}{N_a} = \frac{\left( U + N_w^2 \cdot \frac{a_w}{V} \right)}{\frac{c_w}{c_a} N_w + N_a} \quad (\text{A.34})$$

$$u_w(U, V, N_w, N_a) = \frac{U_w}{N_w} = \frac{\left( U + N_w^2 \cdot \frac{a_w}{V} \right)}{N_w + \frac{c_a}{c_w} N_a} - N_w \frac{a_w}{V} \quad (\text{A.35})$$

Einsetzen in die Entropiefunktion liefert schliesslich die gesuchte Fundamentalgleichung für die Entropie  $S(U, V, N_w, N_a)$ . Der explizite Ausdruck soll nicht angeschrieben werden, stattdessen sollen als nächstes die chemischen Potentiale bestimmt werden. Die Rechnung ist länglich, aber direkt. Für das chemische Potential des Wassers ergibt sich nach dem Hauptsatz für die Entropie:

$$\frac{\mu_w}{T} = -\partial S(U, V, N_w, N_{mol,a}) / \partial N_w \quad (\text{A.36})$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{\partial}{\partial N_w} \left( \begin{aligned} &N_w \cdot R \cdot \ln \left( \frac{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a}{N_w} \cdot \left( u_w + \frac{a_w \cdot N_w}{V} \right)^{c_w} \right) \\ &+ N_w \cdot s_{0,w} \\ &+ N_a \cdot R \cdot \ln \left( \frac{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a}{N_a} \cdot u_a^{c_a} \right) \\ &+ N_a \cdot s_{0,a} \end{aligned} \right) \\
&= - \left( \begin{aligned} &R \cdot \ln \left( \frac{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a}{N_w} \cdot \left( u_w + \frac{a_w \cdot N_w}{V} \right)^{c_w} \right) \\ &+ N_w \cdot R \cdot \frac{\partial}{\partial N_w} \left[ \ln \left( \frac{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a}{N_w} \right) \right. \\ &\quad \left. + c_w \cdot \ln \left( u_w + \frac{a_w \cdot N_w}{V} \right) \right] \\ &+ s_{0,w} \\ &+ N_a \cdot R \cdot \frac{\partial}{\partial N_w} \left[ \ln \left( \frac{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a}{N_a} \right) + c_a \cdot \ln(u_a) \right] \end{aligned} \right) \\
&= - \left( \begin{aligned} &R \cdot \ln \left( \frac{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a}{N_w} \cdot \left( u_w + \frac{a_w \cdot N_w}{V} \right)^{c_w} \right) \\ &+ N_w \cdot R \cdot \left[ \left( \frac{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a}{N_w} \right)^{-1} \cdot \left( -\frac{V - b_a \cdot N_a}{N_w^2} \right) \right. \\ &\quad \left. + c_w \cdot \left( u_w + \frac{a_w \cdot N_w}{V} \right)^{-1} \cdot \left( \frac{\partial u_w}{\partial N_w} + \frac{a_w}{V} \right) \right] \\ &+ s_{0,w} \\ &+ N_a \cdot R \cdot \left[ \left( \frac{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a}{N_a} \right)^{-1} \cdot \left( -\frac{b_w}{N_a} \right) \right. \\ &\quad \left. + c_a \cdot u_a^{-1} \cdot \frac{\partial u_a}{\partial N_w} \right] \end{aligned} \right) \\
&= - \left( \begin{aligned} &R \cdot \ln \left( \left( \frac{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a}{N_w} \right) \cdot \left( u_w + \frac{a_w \cdot N_w}{V} \right)^{c_w} \right) \\ &- \frac{R \cdot (V - b_a \cdot N_a)}{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a} + \frac{N_w \cdot R \cdot c_w}{u_w + a_w \cdot N_w / V} \cdot \left( \frac{\partial u_w}{\partial N_w} + \frac{a_w}{V} \right) \\ &+ s_{0,w} \\ &- \frac{N_a \cdot R \cdot b_w}{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a} + \frac{N_a \cdot R \cdot c_a}{u_a} \cdot \frac{\partial u_a}{\partial N_w} \end{aligned} \right)
\end{aligned}$$

und für das chemische Potential des Stickstoffs ergibt sich:

$$\frac{\mu_a}{T} = -\partial S(U, V, N_w, N_a) / \partial N_a \quad (\text{A.37})$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{\partial}{\partial N_a} \left( \begin{array}{l} N_w \cdot R \cdot \ln \left( \frac{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a}{N_w} \right) \\ + N_w \cdot s_{0,w} \\ + N_a \cdot R \cdot \ln \left( \frac{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a}{N_a} \cdot u_a^{c_a} \right) \\ + N_a \cdot s_{0,a} \end{array} \right) \\
&= - \left( \begin{array}{l} N_w \cdot R \cdot \frac{\partial}{\partial N_a} \left[ \ln \left( \frac{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a}{N_w} \right) \right] \\ + c_w \cdot \ln \left( u_w + \frac{a_w \cdot N_w}{V} \right) \\ + R \cdot \ln \left( \frac{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a}{N_a} \cdot u_a^{c_a} \right) \\ + N_a \cdot R \cdot \frac{\partial}{\partial N_a} \left[ \ln \left( \frac{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a}{N_a} \right) + c_a \cdot \ln(u_a) \right] \\ + s_{0,a} \end{array} \right) \\
&= - \left( \begin{array}{l} N_w \cdot R \cdot \left[ - \left( \frac{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a}{N_w} \right)^{-1} \cdot \frac{b_a}{N_w} \right] \\ + c_w \cdot \left( u_w + \frac{a_w \cdot N_w}{V} \right)^{-1} \cdot \frac{\partial u_w}{\partial N_a} \\ + R \cdot \ln \left( \frac{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a}{N_a} \cdot u_a^{c_a} \right) \\ + N_a \cdot R \cdot \left[ \left( \frac{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a}{N_a} \right)^{-1} \cdot \left( - \frac{V - b_w \cdot N_w}{N_a^2} \right) \right. \\ \left. + c_a \cdot u_a^{-1} \cdot \frac{\partial u_a}{\partial N_a} \right] \\ + s_{0,a} \end{array} \right) \\
&= - \left( \begin{array}{l} - \frac{N_w \cdot R \cdot b_a}{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a} + \frac{N_w \cdot c_w \cdot R}{u_w + a_w \cdot N_w / V} \cdot \frac{\partial u_w}{\partial N_a} \\ + R \cdot \ln \left( \frac{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a}{N_a} \cdot u_a^{c_a} \right) \\ - \frac{R \cdot (V - b_w \cdot N_w)}{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a} + \frac{N_a \cdot c_a \cdot R}{u_a} \cdot \frac{\partial u_a}{\partial N_a} \\ + s_{0,a} \end{array} \right)
\end{aligned}$$

Die erhaltenen chemischen Potentiale haben also soweit die Form:

$$\frac{\mu_w}{T} (V, N_w, N_a, u_w, u_a, \partial u_w / \partial N_w, \partial u_a / \partial N_w) \quad (\text{A.38})$$



$$\frac{\mu_a}{T} (V, N_w, N_a, u_w, u_a, \partial u_w / \partial N_a, \partial u_a / \partial N_a) \quad (\text{A.39})$$

Die in dieser Funktion enthaltenen partiellen Ableitungen der Energien lassen sich wie folgt aus den Energien berechnen:

$$\frac{\partial u_a (U, V, N_w, N_a)}{\partial N_a} = - \frac{U + N_w^2 \cdot \frac{a_w}{V}}{\left( \frac{c_w}{c_a} N_w + N_a \right)^2} \quad (\text{A.40})$$

$$\frac{\partial u_a (U, V, N_w, N_a)}{\partial N_w} = \frac{2N_w \cdot \frac{a_w}{V}}{\frac{c_w}{c_a} N_w + N_a} - \frac{\frac{c_w}{c_a} \cdot \left( U + N_w^2 \cdot \frac{a_w}{V} \right)}{\left( \frac{c_w}{c_a} N_w + N_a \right)^2}$$

$$\frac{\partial u_w (U, V, N_w, N_a)}{\partial N_a} = - \frac{\frac{c_a}{c_w} \cdot \left( U + N_w^2 \cdot \frac{a_w}{V} \right)}{\left( N_w + \frac{c_a}{c_w} N_a \right)^2}$$

$$\frac{\partial u_w (U, V, N_w, N_a)}{\partial N_w} = \frac{2N_w \cdot \frac{a_w}{V}}{N_w + \frac{c_a}{c_w} N_a} - \frac{U + N_w^2 \cdot \frac{a_w}{V}}{\left( N_w + \frac{c_a}{c_w} N_a \right)^2} - \frac{a_w}{V}$$

Zur Vereinfachung sollen im Folgenden alle Ausdrücke als Funktion der Temperatur geschrieben werden. Zunächst die Energiefunktionen und die Van-der-Waals-Gleichung:

$$U = U_a + U_w = u_a \cdot N_a + u_w \cdot N_w \quad (\text{A.41})$$

$$= c_a N_a \cdot RT + c_w N_w \cdot RT - N_w^2 \cdot a_w / V$$

$$u_a = c_a \cdot RT; \quad U_a = c_a N_a \cdot RT$$

$$u_w = c_w \cdot RT - N_w \cdot a_w / V; \quad U_w = c_w N_w \cdot RT - N_w^2 \cdot a_w / V$$

$$\left( p + N_w^2 \cdot a_w / V^2 \right) \cdot (V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a) = (N_w + N_a) \cdot RT$$

$$\Leftrightarrow (V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a) = \frac{N \cdot RT}{p + N_w^2 \cdot a_w / V^2}$$

Dies lässt sich in die Formel für die chemischen Potentiale einsetzen. Für das Wasser ergibt sich:

$$\frac{\mu_w}{T} = - \left( \begin{aligned} & R \cdot \ln \left( \left( \frac{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a}{N_w} \right) \cdot \left( u_w + \frac{a_w \cdot N_w}{V} \right)^{c_w} \right) \\ & - \frac{R \cdot (V - b_a \cdot N_a)}{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a} + \frac{N_w \cdot R \cdot c_w}{u_w + a_w \cdot N_w / V} \cdot \left( \frac{\partial u_w}{\partial N_w} + \frac{a_w}{V} \right) \\ & + s_{0,w} \\ & - \frac{N_a \cdot R \cdot b_w}{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a} + \frac{N_a \cdot R \cdot c_a}{u_a} \cdot \frac{\partial u_a}{\partial N_w} \end{aligned} \right) \quad (\text{A.42})$$

$$= - \left( \begin{aligned} & R \cdot \ln \left( \left( \frac{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a}{N_w} \right) \cdot (c_w \cdot RT)^{c_w} \right) \\ & - \frac{R \cdot (V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a)}{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a} + \frac{N_w}{T} \cdot \left( \frac{\partial u_w}{\partial N_w} + \frac{a_w}{V} \right) \\ & + s_{0,w} \\ & - \frac{N_a \cdot R \cdot b_w}{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a} + \frac{N_a}{T} \cdot \frac{\partial u_a}{\partial N_w} \end{aligned} \right)$$

Für den Stickstoff ergibt sich:

$$\frac{\mu_a}{T} = - \left( \begin{aligned} & - \frac{N_w \cdot R \cdot b_a}{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a} + \frac{N_w \cdot c_w \cdot R}{u_w + a_w \cdot N_w / V} \cdot \frac{\partial u_w}{\partial N_a} \\ & + R \cdot \ln \left( \left( \frac{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a}{N_a} \right) \cdot u_a^{c_a} \right) \\ & - \frac{R \cdot (V - b_w \cdot N_w)}{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a} + \frac{N_a \cdot c_a \cdot R}{u_a} \cdot \frac{\partial u_a}{\partial N_a} \\ & + s_{0,a} \end{aligned} \right) \quad (\text{A.43})$$

$$= - \left( \begin{aligned} & - \frac{N_w \cdot R \cdot b_a}{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a} + \frac{N_w}{T} \cdot \frac{\partial u_w}{\partial N_a} \\ & + R \cdot \ln \left( \left( \frac{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a}{N_a} \right) \cdot (c_a \cdot RT)^{c_a} \right) \\ & - \frac{R \cdot (V - b_w \cdot N_w)}{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a} + \frac{N_a}{T} \cdot \frac{\partial u_a}{\partial N_a} \\ & + s_{0,a} \end{aligned} \right)$$

Als nächstes werden die Ableitungen der inneren Energien mit der Temperaturabhängigkeit vereinfacht. Es ergibt sich:

$$\frac{\partial u_a(U, V, N_w, N_a)}{\partial N_a} = \frac{-c_a RT}{\frac{c_w}{c_a} N_w + N_a} \quad (\text{A.44})$$

$$\frac{\partial u_a(U, V, N_w, N_a)}{\partial N_w} = \frac{2N_w \cdot \frac{a_w}{V} - c_w RT}{\frac{c_w}{c_a} N_w + N_a}$$

$$\frac{\partial u_w(U, V, N_w, N_a)}{\partial N_a} = \frac{-c_a RT}{N_w + \frac{c_a}{c_w} N_a}$$

$$\frac{\partial u_w(U, V, N_w, N_a)}{\partial N_w} = \frac{2N_w \cdot \frac{a_w}{V} - c_w RT}{N_w + \frac{c_a}{c_w} N_a} - \frac{a_w}{V}$$

Nun werden auch die Ableitungen in die chemischen Potentiale eingesetzt. Man erhält für das Wasser:

$$\begin{aligned} \frac{\mu_w}{T} &= - \left( R \cdot \ln \left( \left( \frac{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a}{N_w} \right) \cdot (c_w \cdot RT)^{c_w} \right) \right. \\ &\quad - \frac{R \cdot (V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a)}{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a} + \frac{N_w}{T} \cdot \frac{2N_w \cdot \frac{a_w}{V} - c_w RT}{N_w + \frac{c_a}{c_w} N_a} \\ &\quad + s_{0,w} \\ &\quad \left. - \frac{N_a \cdot R \cdot b_w}{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a} + \frac{N_a}{T} \cdot \frac{2N_w \cdot \frac{a_w}{V} - c_w RT}{\frac{c_w}{c_a} N_w + N_a} \right) \\ &= \left( -R \cdot \ln \left( \left( \frac{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a}{N_w} \right) \cdot (c_w \cdot RT)^{c_w} \right) \right. \\ &\quad + R \cdot \frac{V + (b_w - b_a) \cdot N_a}{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a} \\ &\quad \left. - \frac{1}{T} \cdot 2 \cdot N_w \cdot \frac{a_w}{V} + c_w R - s_{0,w} \right) \end{aligned} \quad (A.45)$$

Für den Stickstoff erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{\mu_a}{T} &= - \left( - \frac{N_w \cdot R \cdot b_a}{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a} - \frac{N_w}{T} \cdot \frac{c_a RT}{N_w + \frac{c_a}{c_w} N_a} \right. \\ &\quad + R \cdot \ln \left( \left( \frac{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a}{N_a} \right) \cdot (c_a \cdot RT)^{c_a} \right) \\ &\quad - \frac{R \cdot (V - b_w \cdot N_w)}{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a} - \frac{N_a}{T} \cdot \frac{c_a RT}{\frac{c_w}{c_a} N_w + N_a} \\ &\quad \left. + s_{0,a} \right) \\ &= \left( -R \cdot \ln \left( \left( \frac{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a}{N_a} \right) \cdot (c_a \cdot RT)^{c_a} \right) \right. \\ &\quad + R \cdot \frac{(V + (b_a - b_w) \cdot N_w)}{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a} + c_a R - s_{0,a} \end{aligned} \quad (A.46)$$

Damit sind die chemischen Potentiale nun also in einfacher Form gegeben als:

$$\begin{aligned} \mu_w(T, V, N_a, N_w) \\ \mu_a(T, V, N_a, N_w) \end{aligned} \quad (A.47)$$

Das letzte Ziel ist die Berechnung der Gibbs-Energie. Diese erhält man bei Verwendung der chemischen Potentiale aus der in Abschnitt A.1.2.1 angegebenen Euler-Gleichung:

$$G(T, V, N_w, N_a) = \mu_a(T, V, N_w, N_a) \cdot N_a + \mu_w(T, V, N_w, N_a) \cdot N_w \quad (A.48)$$

Wie im ersten Abschnitt dargestellt wurde, soll der thermodynamische Prozess bei konstantem Gesamtdruck  $p$  ablaufen und die Luftteilchenzahl  $N_a$  soll sich frei einstellen. Daher muss nun

noch die Teilchenzahl  $N_a$  parametrisiert werden. Diese Parametrisierung kann genau in der gewünschten Variablenabhängigkeit erhalten werden, wenn man die Van-der-Waals-Gleichung nach der Luftteilchenzahl auflöst:

$$\begin{aligned}
 & \left( p + N_w^2 \cdot a_w / V^2 \right) \cdot (V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a) \\
 &= (N_w + N_a) \cdot RT \\
 & \left( p + N_w^2 \cdot a_w / V^2 \right) \cdot (V - b_w \cdot N_w) - N_w \cdot RT \\
 &= N_a \cdot RT + \left( p + N_w^2 \cdot a_w / V^2 \right) \cdot b_a \cdot N_a \\
 & N_a \cdot \left( RT + \left( p + N_w^2 \cdot a_w / V^2 \right) \cdot b_a \right) \\
 &= \left( p + N_w^2 \cdot a_w / V^2 \right) \cdot (V - b_w \cdot N_w) - N_w \cdot RT \\
 &\Rightarrow
 \end{aligned}$$

$$N_a(T, V, N_w, p) = \frac{\left( p + N_w^2 \cdot a_w / V^2 \right) \cdot (V - b_w \cdot N_w) - N_w \cdot RT}{RT + \left( p + N_w^2 \cdot a_w / V^2 \right) \cdot b_a} \quad (\text{A.49})$$

Damit ist das Rechenergebnis erreicht; durch geeignetes Einsetzen ergibt sich die Gibbs-Energie zu

$$\begin{aligned}
 G(T, V, N_w, p) &= \mu_a(T, V, N_w, N_a(T, V, N_w, p)) \cdot N_a(T, V, N_w, p) \\
 &+ \mu_w(T, V, N_w, N_a(T, V, N_w, p)) \cdot N_w
 \end{aligned} \quad (\text{A.50})$$

Im nächsten Abschnitt erfolgt für die durchgeführte längere Herleitung noch eine Berechnungskontrolle.

### A.1.2.3. Kontrolle der Berechnung und Interpretation

Es sollen zwei Überprüfungen durchgeführt werden, insbesondere für die aufwendige Herleitung der chemischen Potentiale. Zuerst sollen die unabhängig hergeleiteten Potentiale für die Luft  $a$  und das Wasser  $w$  miteinander verglichen werden. Dann soll überprüft werden, ob sich bei Vernachlässigung der Luftteilchen  $N_a = 0$  das chemische Potential des Einkomponentensystems ergibt, welches im vorangegangenen Kapitel betrachtet wurde.

*Vergleich der chemischen Potentiale von Luft und Wasser*

Die oben berechneten chemischen Potentiale  $\mu_a$  und  $\mu_w$  werden einander noch einmal gegenüber gestellt:

$$\begin{aligned}
 \frac{\mu_a}{T} &= -R \cdot \ln \left( \left( \frac{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a}{N_a} \right) \cdot (c_a \cdot RT)^{c_a} \right) \\
 &+ R \cdot \frac{V + (b_a - b_w) \cdot N_w}{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a} + c_a R - s_{0,a} \\
 \frac{\mu_w}{T} &= -R \cdot \ln \left( \left( \frac{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a}{N_w} \right) \cdot (c_w \cdot RT)^{c_w} \right) \\
 &+ R \cdot \frac{V + (b_w - b_a) \cdot N_a}{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a} + c_w R - s_{0,w} - \frac{1}{T} \cdot 2 \cdot N_w \cdot \frac{a_w}{V}
 \end{aligned} \quad (\text{A.51})$$

Nach Vertauschung der Indizes  $a \leftrightarrow w$  sind die beiden Potentiale gleich bis auf einen Term, welcher die mechanische Bindungsenergiekonstante  $a_w$  enthält. Soweit sind also die chemischen Potentiale von Luft und Wasser zueinander konsistent.

*Überprüfung des Bindungsenergieterms im chemischen Potential*

Der Bindungsenergieterm im chemischen Potential berechnet sich wie folgt:

$$\begin{aligned}\Delta\mu_w &\equiv \mu_w(T, V, N_w, N_a, a_w) - \mu_w(T, V, N_w, N_a, a_w = 0) \\ &= -\frac{1}{T} \cdot 2 \cdot N_w \cdot \frac{a_w}{V}\end{aligned}\quad (\text{A.52})$$

Es soll nun die Änderung des chemischen Potentials mit der Energieänderung verglichen werden. Aus der allgemeinen Gleichung für die Energie:

$$U = c_w N_w \cdot RT + c_a N_a \cdot RT - N_w^2 \cdot \frac{a_w}{V} \quad (\text{A.53})$$

ergibt sich die Differenz der Energien - wobei wichtig ist, dass die gleiche Variablenabhängigkeit verwendet wird wie bei den chemischen Potentialen:

$$\Delta U \equiv U(T, V, N_w, N_a, a_w) - U(T, V, N_w, N_a, a_w = 0) = -N_w^2 \cdot \frac{a_w}{V} \quad (\text{A.54})$$

Vergleicht man die beiden Differenzen, so sieht man, dass gilt:

$$\Delta\mu_w = 2 \cdot \Delta U / N_w \quad (\text{A.55})$$

Offensichtlich kommt es bei einem Anwachsen der Energie gleich zweifach zu einem Anwachsen des chemischen Potentials, bzw. andersherum formuliert, das Anwachsen des chemischen Potentials führt zu einer nur halb so grossen entsprechenden Veränderung der Energie. Um dies genauer zu untersuchen, soll nun noch die Veränderung der weiteren Zustandsgrössen analysiert werden. Die Veränderung des Druckes kann mit Hilfe der Van-der-Waals-Gleichung berechnet werden:

$$\begin{aligned}p &= \frac{(N_w + N_a) \cdot RT}{V} - N_w^2 \cdot a_w / V^2 \\ \Delta p &= p(V, N_w, N_a, T, a_w) - p(V, N_w, N_a, T, a_w = 0) \\ &= -N_w^2 \cdot a_w / V^2\end{aligned}\quad (\text{A.56})$$

Multipliziert man mit dem konstanten Volumen, so ergibt sich:

$$\Delta p \cdot V = -N_w^2 \cdot a_w / V \quad (\text{A.57})$$

Dieser Term ist wiederum genau so gross wie die Veränderung der Energie. Schliesslich kann man noch die Entropie untersuchen. Deren Veränderung ergibt sich wie folgt:

$$\begin{aligned}S(T, V, N_w, N_a, a_w) &= N_w \cdot R \cdot \ln \left( \left( \frac{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a}{N_w} \right) \cdot (c_w RT)^{c_w} \right) \\ &\quad + N_w \cdot s_{0,w} \\ &\quad + N_a \cdot R \cdot \ln \left( \left( \frac{V - b_w \cdot N_w - b_a \cdot N_a}{N_a} \right) \cdot (c_a RT)^{c_a} \right) \\ &\quad + N_a \cdot s_{0,a}\end{aligned}\quad (\text{A.58})$$

$$\Delta S = S(T, V, N_w, N_a, a_w) - S(T, V, N_w, N_a, a_w = 0) = 0$$

Die temperaturabhängige Entropie hängt also überhaupt nicht von dem „mechanischen“ Bindungsenergieterm bzw. von der Bindungsenergiekonstante  $a_w$  ab.

Schliesslich hängt trivialerweise auch das chemische Potential der trockenen Luft nicht von der Bindungsenergiekonstante ab,

$$\Delta\mu_a = 0 \quad (\text{A.59})$$

Die gewonnenen Erkenntnisse und die Konsistenz der Berechnung lassen sich in anschaulicher Form unter Verwendung der Euler-Gleichung darstellen. Für die Differenzen lautet die Euler-Gleichung:

$$\Delta U(T, V, N_w, N_a, a_w) = \Delta(TS - pV + \mu_w N_w + \mu_a N_a) \quad (\text{A.60})$$

Bei festen  $T, V, N_w, N_a$  lässt sich dies umschreiben zu:

$$\begin{aligned} \Delta U &= T\Delta S + (-\Delta p)V + \Delta\mu_w N_w + \Delta\mu_a N_a \\ -N_w^2 \cdot \frac{a_w}{V} &= 0 + N_w^2 \cdot \frac{a_w}{V} - 2N_w^2 \cdot \frac{a_w}{V} + 0 \\ U_{bind,w} &= 0 - U_{bind,w} + 2U_{bind,w} + 0 \end{aligned} \quad (\text{A.61})$$

Es ergibt sich eine Identitätsbeziehung. Damit ist die Richtigkeit des Bindungsenergieterms  $\Delta\mu_w$  des chemischen Potentials bewiesen. QED.

*Interpretation:*

Beim Van-der-Waals-Modell kommt es durch die Einführung eines mechanischen (d.h. temperaturunabhängigen) Bindungsenergieterms beim chemischen Potential um eine Erhöhung entsprechend der zweifachen spezifischen Bindungsenergie. Dies wird durch eine Änderung der „Druckenergie“  $\Delta(pV)$  kompensiert.

Noch wichtiger ist eine zweite Feststellung: Durch die Hinzunahme eines temperaturunabhängigen Bindungsenergieterms ändert sich die Entropie als Funktion der Temperatur nicht, d.h.  $\Delta S = 0$ .

### A.1.3. Gleichgewichtsbedingungen und intensive Zustandsgrössen

Bei der Kopplung der Systeme kommt es zur sukzessiven Verkleinerung der Zahl unabhängiger Zustandsgrössen und entsprechender Veränderung der intensiven Grössen.

- Zuerst wird die Entfernung von Zustandsgrössen durch Zwangsbedingungen zwischen den extensiven Zustandsgrössen untersucht (z.B. die konstante Dichte  $\rho_{free,w\ell}$ , welche zur Funktion  $V_\ell(N_{w\ell})$  führt oder gemeinsame Systemgrenzen  $V_{wg} = V_{ag} = V_g$ .)
- Dann werden Gleichgewichtsbedingungen untersucht, d.h. Gleichgewichtsaustauschprozesse der extensiven Grössen welche zu Zwangsbedingungen zwischen den intensiven Zustandsgrössen führen, untersucht (z.B. die oben bereits beschriebenen einfachen 1 : 1 Gleichgewichte  $P_1 = P_2$ , aber auch komplexe Gleichgewichte, wie das Verdampfungs-gleichgewicht bei inkompressibler Flüssigphase.)

#### A.1.3.1. Zwangsbedingungen zwischen den extensiven Zustandsgrössen

1. Werden zwei getrennte Systeme, d.h. Systeme mit komplett unabhängigen extensiven Zustandsgrössen zusammengefasst, so sind alle intensiven Zustandsgrössen im zusammengesetzten System identisch mit den Zustandsgrössen der Teilsysteme. Ein Beispiel sind die

beiden Teilsysteme des Luft-Wasserdampfgemisches:

$$\begin{aligned}
 \Sigma_{wg} &= (S_{wg}, V_{wg}, N_{wg}) \Rightarrow \vec{P}_{wg} = (T_{wg}, -p_{wg}, \mu_{wg}) \\
 \Sigma_{ag} &= (S_{ag}, V_{ag}, N_{ag}) \Rightarrow \vec{P}_{ag} = (T_{ag}, -p_{ag}, \mu_{ag}) \\
 \Sigma_g &= (S_{wg}, V_{wg}, N_{wg}, S_{ag}, V_{ag}, N_{ag}) \\
 &\Rightarrow \vec{P}_g = (T_{wg}', T_{ag}', -p_{wg}', -p_{ag}', \mu_{wg}', \mu_{ag}') \\
 &\Rightarrow T_{wg} = T_{wg}' \\
 &\quad T_{ag} = T_{ag}' \\
 &\quad \dots \\
 &\Rightarrow \vec{P}_g = (\vec{P}_{wg}, \vec{P}_{ag})
 \end{aligned} \tag{A.62}$$

Der Beweis geht über die Unabhängigkeit der Zustandsgrößen und über die Extensivität von  $U$ . Am Beispiel,

$$\begin{aligned}
 T_{wg}' &= \partial U_g / \partial S_{wg} \\
 &= \partial (U_{wg} + U_{ag}) / \partial S_{wg} \\
 &= \partial U_{wg} (S_{wg}, S_{ag}, \dots) / \partial S_{wg} + \underbrace{\partial U_{ag} (S_{wg}, S_{ag}, \dots) / \partial S_{wg}}_{=0} \\
 &= \partial U_{wg} (S_{wg}, S_{ag}, \dots) / \partial S_{wg} \\
 &= T_{wg}
 \end{aligned} \tag{A.63}$$

Das Gleiche gilt natürlich auch in umgekehrter Richtung: Wenn man ein zusammengesetztes System, bestehend aus Teilsystemen mit komplett unabhängigen extensiven Zustandsgrößen trennt, dann sind die intensiven Größen in den getrennten Systemen identisch mit denen im zusammengesetzten System.

2. Fasst man extensive Größen durch Annahme von identischen Zustandsgrößen (keine Summenbildung) der Untersysteme zusammen, z.B.  $V_{REV,\ell} = V_{REV,m} = V_{REV,g}$ , oder  $V_{wg} = V_{ag}$ , so ergibt sich für die intensive Grösse der Summenwert. Am bekanntesten Beispiel,

$$\begin{aligned}
 V_g &= V_{wg} = V_{ag} \\
 p_g (V_g) &= p_{wg} (V_{wg}, V_{ag}, \dots) + p_{ag} (V_{wg}, V_{ag}, \dots)
 \end{aligned} \tag{A.64}$$

Dass das Potential  $P_i$  im zusammengefassten System allgemein den Summenwert der Einzelgrößen des Systems mit getrennten Zustandsgrößen hat, liegt natürlich daran, dass im zusammengefassten System bei der partiellen Ableitung eine simultane Variation der beiden zusammengefassten Größen des getrennten System stattfindet, am Beispiel:

$$\begin{aligned}
 p_g (V_g) &= \partial U (V_g, \dots) / \partial V_g \\
 &= (\partial U (V_{wg}, V_{ag}, \dots) / \partial V_{wg} + \partial U (V_{wg}, V_{ag}, \dots) / \partial V_{ag})_{V_{wg}=V_g, V_{ag}=V_g} \\
 &= p_{wg} + p_{ag}
 \end{aligned} \tag{A.65}$$

Bei dieser Zusammenfassung bleiben die nicht betroffenen intensiven Größen unverändert. Am Beispiel, betrachtet man ein chemisches Potential, welches mit der Zusammenlegung



der Volumina nichts zu tun hat, so bleibt dies unverändert:

$$\begin{aligned}
 \mu_{wg} &= \partial U(V_{wg}, V_{ag}, N_{wg}, \dots) / \partial N_{wg} \\
 &= \delta U(\delta N_{wg})_{V_{wg}, V_{ag}, \dots = \text{const}} / \delta N_{wg} \\
 &\quad \left| \begin{array}{l} V_g = V_{wg} = V_{ag} \\ \Rightarrow (V_{wg}, V_{ag} = \text{const} \Leftrightarrow V_g = \text{const}) \end{array} \right. \\
 &= \delta U(\delta N_{wg})_{V_g, \dots = \text{const}} / \delta N_{wg} \\
 &= \mu_{wg}'
 \end{aligned} \tag{A.66}$$

3. Entfernt man eine extensive Grösse, indem man sie mithilfe einer Zwangsbedingung als Funktion anderer extensiver Grössen darstellt, so müssen sich die intensiven Grössen der an der Zwangsbedingung beteiligten Grössen ändern. Die Potentiale der unbeteiligten Grössen bleiben unverändert. Dies wird wieder am Beispiel demonstriert: Im Kondensatsystem sei das Volumen infolge Inkompressibilität und konstanter Dichte  $\rho_{wl} = \rho_{\text{free},wl}$  eine reine Funktion der Teilchenzahl. (Bei kompressibler Flüssigkeit würde dieser Zwangsbedingung das Druckgleichgewicht entsprechen.) Damit ergibt sich die folgende Zwangsbedingung, mittels welcher das Kondensatvolumen aus dem Satz unabhängiger Zustandsgrössen entfernt wird:

$$\begin{aligned}
 \Sigma_\ell &= (S_\ell, V_\ell, N_{wl}, N_{ml}) \\
 &\quad | \quad V_\ell = (M_{\text{mol},w} \cdot N_{wl}) / \rho_{wl} = V_\ell(N_{wl}) \\
 \Sigma_\ell' &= (S_\ell, \cancel{V_\ell}, \cancel{N_{wl}}, N_{ml})
 \end{aligned} \tag{A.67}$$

Die beteiligten extensiven und intensiven Zustandsgrössen ergeben sich also aus folgendem Übergang:

$$\begin{aligned}
 N_{wl}, V_\ell &\rightarrow N_{wl} \\
 \mu_{wl}, -p_\ell &\rightarrow \mu_{wl}'
 \end{aligned} \tag{A.68}$$

Die neuen Potentiale der *beteiligten* extensiven Grösse (also in diesem Fall das chemische Potential  $\mu_{wl}'$ ) lassen sich wie folgt aus den alten Potentialen berechnen:

$$\begin{aligned}
 \mu_{wl} &= \frac{\partial U_\ell}{\partial N_{wl}} \\
 &= \frac{\delta U_\ell(\delta N_{wl})}{\delta N_{wl}} \bigg|_{S_\ell, N_{ml} = \text{const}, V_\ell = \text{const}} \\
 &\quad \Leftrightarrow \frac{\delta U_\ell \left( \delta N_{wl}, \delta V_\ell = \frac{dV_\ell}{dN_{wl}} \cdot \delta N_{wl} \right)}{\delta N_{wl}} \bigg|_{S_\ell, N_{ml} = \text{const}} \\
 &= \frac{\partial U_\ell}{\partial N_{wl}} + \frac{\partial U_\ell}{\partial V_\ell} \cdot \frac{dV_\ell}{dN_{wl}} \\
 &= \mu_{wl} + (-p_\ell) \cdot M_{\text{mol},w} / \rho_{wl} \\
 &= \mu_{wl}'
 \end{aligned} \tag{A.69}$$

Für eine unbeteiligte Grösse, z.B. die Entropie als extensive Grösse und die Temperatur als zugehörige intensive Grösse gilt, dass sie sich bei der Zustandsgrössentransformation nicht ändert:

$$\begin{aligned}
T_\ell &= \partial U(S_\ell, V_\ell, N_{w\ell}, N_{m\ell}) / \partial S_\ell \\
&= \delta U / \delta S_\ell |_{V_\ell, N_{w\ell}, N_{m\ell} = \text{const}} \\
|V_\ell, N_{w\ell}, N_{m\ell} = \text{const} &\Leftrightarrow N_{w\ell}, N_{m\ell} = \text{const} \wedge V_\ell(N_{w\ell}) = \text{const} \\
&= \delta U / \delta S_\ell |_{N_{w\ell}, N_{m\ell} = \text{const}} \\
&= \partial U(S_\ell, N_{w\ell}, N_{m\ell}) / \partial S_\ell \\
&= T_\ell'
\end{aligned} \tag{A.70}$$

Der Grund, weshalb die Temperatur stets unabhängig von den anderen Zustandsgrössen eindeutig definiert ist, liegt darin, dass sie bei makroskopischen Zwangsbedingungen bzw. Austauschprozessen zwischen makroskopischen Grössen stets eine unbeteiligte Grösse ist.

### A.1.3.2. Zwangsbedingungen zwischen den intensiven Zustandsgrössen

In den nachfolgenden Abschnitten wird die Eliminierung von Zustandsgrössen durch Gleichgewichtsbedingungen untersucht. Eine „Gleichgewichtsbedingung“ ist dabei definiert durch einen Austauschprozess  $\delta_{\text{closed}} \vec{X}$ , welcher innerhalb des geschlossenen Systems bilanzmässig möglich ist. (Falls es sich um einen Austauschprozess zwischen System und Umgebung handelt, ist das Gesamtsystem  $\Sigma_{\text{tot}}$ , welches auch die Umgebung  $\Sigma_{\text{env}}$  einschliesst, zu betrachten.)

Die Bilanzgleichungen ergeben sich aus den Erhaltungsbedingungen. Für die hier interessierenden Fälle des Wärme-, Feuchte- und Massentransportes treten nämlich allgemein gesprochen als Komponenten von  $\vec{X}$  nur Erhaltungsgrössen auf (Massen oder Teilchenzahlen, Energien, Impulse des Gesamtsystems oder von Teilkompartimenten.) Eine Ausnahme stellt die Entropie dar. Diese ist jedoch bei den hier betrachteten Gleichgewichts - Austauschprozessen ebenfalls eine Erhaltungsgrösse.

An einem Gleichgewichtspunkt  $\vec{X}_{eq}$  muss die Bedingung maximaler Entropie erfüllt sein, d.h. ihre Ableitung muss verschwinden:

$$\delta_{\text{closed}} S(\vec{X}_{eq}) = 0 \tag{A.71}$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich dann eine Abhängigkeit zwischen den intensiven Zustandsgrössen, welche zur Entfernung je einer intensiven Zustandsgrösse pro unabhängigen Gleichgewichts-Austauschprozess führt. Je nach Art des Austauschprozesses kann man nun folgende Fälle unterscheiden:

*Einfacher 1:1-Gleichgewichts-Austauschprozess*

Es werden zwei extensive Erhaltungsgrössen  $X_1, X_2$  von Untersystemen bzw. Systemkompartimenten zu einer Gesamtsumme  $X_{1+2} = X_1 + X_2$  zusammengefasst:

$$\Sigma(X_1, X_2, X_3, \dots) \rightarrow \Sigma'(X_{1+2}, X_3, \dots) \tag{A.72}$$

wobei angenommen wird, dass der folgende einfache 1:1-Austauschprozess im geschlossenen System bilanzmässig möglich ist:

$$\begin{aligned}
\delta_{\text{closed}} X_1 &= -\delta_{\text{closed}} X_2 \\
\delta_{\text{closed}} X_{1+2} &= 0 \\
\delta_{\text{closed}} X_{3,4,5\dots} &= 0
\end{aligned} \tag{A.73}$$

Für gleichartige Grössen ergibt sich dann eine einfache 1:1-Gleichgewichtsbedingung in Form der Identität zwischen den intensiven Zustandsgrössen:

$$P_1 = P_2 \quad (\text{A.74})$$

Im neuen System  $\Sigma'$  erhält man für die zusammengesetzte intensive Zustandsgrösse, dass sie identisch mit den getrennten intensiven Zustandsgrössen ist:

$$P_{1+2} \equiv \partial U' (X_{1+2}, X_3, \dots) / \partial X_{1+2} = P_1 = P_2 \quad (\text{A.75})$$

Die Darstellung des Gesamtsystems mit einer Zustandsgrösse weniger ( $X_{1+2}$  statt  $X_1, X_2$ ) wird durch die Gleichgewichtsbedingung möglich.

Schliesslich ergibt sich als ganz wichtiger zusätzlicher Sachverhalt, dass bei dieser Systemzusammenfassung die nicht beteiligten Grössen unverändert bleiben:

$$\begin{aligned} P_3 &= P_3' \\ P_4 &= P_4' \\ &\dots \end{aligned} \quad (\text{A.76})$$

Der Beweis sei kurz demonstriert. Zunächst wird die Identitätsbeziehung  $P_1 = P_2$  bewiesen. Dazu wird der Gleichgewichts-Austauschprozess im abgeschlossenen System betrachtet:

$$\begin{aligned} \vec{X} &= (U, V, N_i, \dots) \\ \delta_{\text{closed}} X_1 &= -\delta_{\text{closed}} X_2 \\ \delta_{\text{closed}} X_3 &= \dots = 0 \\ \delta S &= 1/T \cdot \left( \delta U - \sum_i P_i \delta X_i \right) \\ \text{Gleichgewicht: } \delta_{\text{closed}} S &= 0 \\ \text{Energieerhaltung: } \delta_{\text{closed}} U &= 0 \\ \Leftrightarrow P_1 \delta_{\text{closed}} X_1 + P_2 \delta_{\text{closed}} X_2 &= 0 \\ \Leftrightarrow P_1 - P_2 &= 0 \\ \Leftrightarrow P_1 &= P_2 \end{aligned} \quad (\text{A.77})$$

Als nächstes ist zu zeigen, dass das neue Potential  $P_{1+2}$  mit den Teilpotentialen identisch ist. Hier wird eine beliebige Variation des (offenen) Systems betrachtet:

$$\begin{aligned} \delta U &= \partial U / \partial X_{1+2} \cdot \delta X_{1+2} \\ &= P_{1+2} \cdot \delta X_{1+2} \\ &= \partial U / \partial X_1 \cdot \delta X_1 + \partial U / \partial X_2 \cdot \delta X_2 \\ &= P_1 \cdot \delta X_1 + P_2 \cdot \delta X_2 \\ &| P_1 = P_2 = P_{1+2} \\ &= P_{1+2} \cdot \delta X_1 + P_{1+2} \cdot \delta X_2 \\ &= P_{1+2} \cdot (\delta X_1 + \delta X_2) \\ &= P_{1+2} \cdot \delta (X_1 + X_2) \\ &= P_{1+2} \cdot \delta X_{1+2} \end{aligned} \quad (\text{A.78})$$

Der Beweis, dass die unbeteiligten Grössen  $P_3, P_4, \dots$  bei der Systemzusammenfassung unverändert bleiben, wird weiter unten für den allgemeinen Fall geliefert. Es sei lediglich darauf

hingewiesen, dass für diesen Beweis erforderlich ist, dass die Variation der neuen Zustandsgrösse  $X_{1+2}$  beim Gleichgewichts - Austauschprozess verschwindet, was auch tatsächlich der Fall ist:

$$\begin{aligned}\delta_{closed} X_{1+2} &= \delta_{closed} X_1 + \delta_{closed} X_2 \\ &= \delta_{closed} X_1 - \delta_{closed} X_1 \\ &= 0\end{aligned}\tag{A.79}$$

Wichtige Beispiele sind im hier betrachteten Fall das Druckgleichgewicht (falls das Kondensatvolumen unabhängige Zustandsgrösse ist, ansonsten ist  $p_\ell$  nicht definiert.) Der einfache 1:1-Volumenaustausch ist gegeben durch:

$$\begin{aligned}V_\ell, V_g, \dots &\rightarrow V_{\ell+g}, \dots \\ \delta V_\ell &= -\delta V_g \\ \delta V_{\ell+g} &= 0 \\ \delta(\dots) &= 0\end{aligned}\tag{A.80}$$

Er führt zum Druckgleichgewicht:

$$\begin{aligned}-p_\ell &\equiv \partial U_\ell(S_\ell, V_\ell, N_{w\ell}, N_{m\ell}) / \partial V_\ell \\ &= \partial U_{\ell+g}(S_\ell, S_g, V_\ell, V_g, N_{w\ell}, \dots) / \partial V_\ell \\ -p_g &\equiv \partial U_g(S_g, V_g, N_{wg}, N_{ag}) / \partial V_g \\ &= \partial U_{\ell+g}(S_\ell, S_g, V_\ell, V_g, N_{w\ell}, \dots) / \partial V_g \\ -p_{\ell+g} &\equiv \partial U_{\ell+g}(S_\ell, S_g, V_{\ell+g}, N_{w\ell}, \dots) / \partial V_{\ell+g} \\ \Rightarrow p_{\ell+g} \Big|_{p_\ell=p_g} &= p_\ell = p_g\end{aligned}\tag{A.81}$$

Weiterhin ist das Verdampfungsgleichgewicht bedeutsam. Auch hier stellt es sich nur in der einfachen Form dar, wenn das Kondensatvolumen  $V_\ell$  eine unabhängige Zustandsgrösse ist, ansonsten gibt kein einfacher 1:1 Austausch möglich. In dem „kanonischen“ Fall (Energie, Volumen und unabhängige Teilchenzahlen als Zustandsgrössen) ergibt sich jedoch:

$$\begin{aligned}N_{w\ell}, N_{wg}, \dots &\rightarrow N_{w(\ell+g)} \equiv N_w, \dots \\ \delta N_{w\ell} &= -\delta N_{wg} \\ \delta N_w &= 0 \\ \delta(\dots) &= 0\end{aligned}\tag{A.82}$$

Das Gleichgewicht der chemischen Potentiale ergibt sich wie folgt:

$$\begin{aligned}\mu_{w\ell} &\equiv \partial U_\ell(S_\ell, V_\ell, N_{w\ell}, N_{m\ell}) / \partial N_{w\ell}; \\ \mu_{wg} &\equiv \partial U_g(S_g, V_g, N_{wg}, N_{ag}) / \partial N_{wg} \\ \mu_w &\equiv \partial U_{\ell+g}(N_w, S_\ell, S_g, V_\ell, \dots) / \partial N_w \\ \Rightarrow \mu_w &= \mu_{w\ell} = \mu_{wg}\end{aligned}\tag{A.83}$$

Schliesslich ergibt sich so auch das Temperaturgleichgewicht aus dem Entropieaustausch:

$$\begin{aligned}S_\ell, S_g, \dots &\rightarrow S_{\ell+g}, \dots \\ \delta S_\ell &= -\delta S_g; \delta S_{\ell+g} = 0 \\ \delta(\dots) &= 0 \\ T_{\ell+g} &= T_\ell = T_g\end{aligned}\tag{A.84}$$

Verallgemeinerter Gleichgewichts-Austauschprozess:

Für den Fall, dass kein einfacher 1:1-Austausch vorliegt, soll nun eine sehr allgemeine Beschreibung gegeben werden. Es sei ein System durch zwei Gruppen von Variablen  $X_i$ ,  $X_{0,i}$  wie folgt gegeben:

$$\Sigma = \Sigma(\vec{X}, \vec{X}_0) \quad (\text{A.85})$$

Auch ein zusammengesetztes System, bestehend aus zwei Teilsystemen, zwischen denen der Austausch stattfindet (z.B. System und Umgebung) ist denkbar. Es soll nun innerhalb des geschlossenen Systems ein Gleichgewichts-Austauschprozess stattfinden, von welchem nur die Zustandsgrößen  $X_i$  betroffen sind, nicht jedoch die Größen  $X_{0,i}$ :

$$\delta_{\text{closed}} \vec{X} <> 0; \delta_{\text{closed}} \vec{X}_0 = 0 \quad (\text{A.86})$$

Wenn die  $X_i$  Erhaltungsgrößen sind, dann lässt sich für den definierten Gleichgewichts - Austauschprozess ähnlich wie in der Chemie eine Art Reaktionsrate mit „stöchiometrischen Konstanten“  $C_i$  und Reaktionslaufzahl  $\xi$  schreiben, in der Form:

$$\delta_{\text{closed}} X_i = C_i(\vec{X}, \vec{X}_0) \cdot \xi \quad (\text{A.87})$$

bzw. in vektorieller Form für alle Komponenten gleichzeitig:

$$\delta_{\text{closed}} \cdot \vec{X} = \vec{C} \cdot \xi \quad (\text{A.88})$$

Das hier wichtigste Beispiel für einen komplexen Gleichgewichtsprozess ist der Verdampfungsprozess bei inkompressibler Flüssigkeit. Im geschlossenen System muss man zur Erfüllung der Bilanz (konstante Gesamtteilchenzahl, konstantes Gesamtvolumen) drei Größen gleichzeitig variieren, nämlich  $N_{wl}$ ,  $N_{wg}$  und eben auch  $V_g$ , weil bei dem Verdampfungsprozess das Gasvolumen bei festem Gesamtvolumen zunimmt (bzw. bei Kondensation abnimmt):

$$\begin{aligned} \Sigma &= (N_{wg}, N_{wl}, V_g, \cancel{V_\ell}, \dots) \\ \delta_{\text{closed}} N_{wl} &= -\delta_{\text{closed}} N_{wg} \\ \delta_{\text{closed}} V_{\ell+g} &= 0 \\ \Rightarrow \delta_{\text{closed}} V_g &= -\delta_{\text{closed}} V_\ell = -\frac{M_{\text{mol},w}}{\rho_{wl}} \cdot \delta_{\text{closed}} N_{wl} = +\frac{M_{\text{mol},w}}{\rho_{wl}} \cdot \delta_{\text{closed}} N_{wg} \end{aligned} \quad (\text{A.89})$$

Der Gleichgewichts-Austauschprozess ist dann gegeben durch

$$\begin{aligned} \delta_{\text{closed}} N_{wg} &= 1 \cdot \xi & C_1 &= 1 \\ \delta_{\text{closed}} N_{wl} &= -1 \cdot \xi & C_2 &= -1 \\ \delta_{\text{closed}} V_g &= M_{\text{mol},w} \cdot \rho_{wl}^{-1} \cdot \xi & C_3 &= M_{\text{mol},w} \cdot \rho_{wl}^{-1} \end{aligned} \quad (\text{A.90})$$

Als nächstes wird nun die Gleichgewichtsbedingung allgemein hergeleitet und illustriert. Für den betrachteten Austauschprozess im geschlossenen System verschwindet die Energieänderung wegen Energieerhaltung. Da die Systemänderung eine Gleichgewichtsänderung an einem Gleichgewichtspunkt sein soll, verschwindet auch die Änderung der Entropie. Schliesslich verschwindet per Definitionem auch die Änderung der unbeteiligten Größen. Aus dem Hauptsatz erhält man demnach:

$$\begin{aligned} dU &= TdS + \vec{P}d\vec{X} + \vec{P}_0d\vec{X}_0 \\ \underbrace{\delta_{\text{closed}} U}_{=0} &= T \cdot \underbrace{\delta_{\text{closed}} S}_{=0} + \vec{P} \cdot \delta_{\text{closed}} \vec{X} + \vec{P}_0 \cdot \underbrace{\delta \vec{X}_0}_{=0} \\ -\frac{1}{T} \cdot \vec{P}(\vec{X}_{eq}, \vec{X}_0) \cdot \delta_{\text{closed}} \vec{X} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.91})$$

Setzt man nun den Ausdruck für  $\delta_{closed}\vec{X}$  gemäss der Reaktionsratengleichung (s.o.) ein, ergibt sich die verallgemeinerte Gleichgewichtsbedingung:

$$(\sum_i P_i \cdot C_i)_{\vec{X}=\vec{X}_{eq}, \vec{X}_0} = \vec{P} \cdot \vec{C} = 0 \quad (\text{A.92})$$

Es sei noch einmal in Kurzschreibweise wiederholt: Für die von einem Gleichgewichtsaustausch

$$\delta\vec{X} \equiv \vec{C} \cdot \xi \quad (\text{A.93})$$

betroffenen Potentiale

$$\vec{P} = \partial U(\vec{X}, \vec{X}_0) / \partial \vec{X} \quad (\text{A.94})$$

ergibt sich aus der Forderung des Entropiemaximums

$$\delta_{closed}S = 0 \quad (\text{A.95})$$

die Gleichgewichtsbedingung

$$\vec{P} \cdot \vec{C} \equiv \sum_i P_i \cdot C_i = 0 \quad (\text{A.96})$$

Für das oben betrachtete konkrete Beispiel der Verdampfung des inkompressiblen Kondensates lautet diese allgemeine Gleichgewichtsbedingung:

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial N_{wg}} \cdot 1 + \frac{\partial U}{\partial N_{wl}} \cdot (-1) + \frac{\partial U}{\partial V_g} \cdot \frac{M_{mol,w}}{\rho_{wl}} &= 0 \\ \mu_{wg} - \mu_{wl}' + (-p_g) \cdot \frac{M_{mol,w}}{\rho_{wl}} &= 0 \\ \mu_{wl}' = \mu_{wg} - \frac{M_{mol,w}}{\rho_{wl}} \cdot p_g \end{aligned} \quad (\text{A.97})$$

Nach Anwendung der Gleichgewichtsbedingung hat man natürlich eine Zustandsgrösse weniger, weil ja eine Zustandsgrösse durch die Gleichgewichtsbedingung eliminiert wurde. Die Ausgangsgrössen (extensiv und intensiv) werden im Folgenden mit  $X_i, P_i$ , die Endgrössen mit  $X'_i, P'_i$  bezeichnet. Für den Zustandsgrössenwechsel und die Dimensionen ergibt sich also

$$\begin{aligned} \Sigma(\vec{X}, \vec{X}_0) &\xrightarrow{\text{equilibrium}} \Sigma'(\vec{X}', \vec{X}_0) \\ \dim(\vec{X}') &= \dim(\vec{X}) - 1 \end{aligned} \quad (\text{A.98})$$

Schliesslich müssen die neuen intensiven Grössen  $P'_i$  bestimmt werden. Wie dies zu bewerkstelligen ist, hängt vom Einzelfall ab. Für den einfacheren Fall des 1:1-Austauschprozess  $X_1, X_2 \leftrightarrow X_{1+2}$  wurde es oben gezeigt; es ergibt sich für diesen Fall einfach  $P_1 = P_2 = P_{1+2}$ .

Die unbeteiligten Grössen  $X_{0,i}$  ändern sich natürlich per definitionem nicht. Allerdings heisst das keinesfalls, dass deswegen auch die unbeteiligten intensiven Grössen  $P_{0,i}$  unverändert bleiben. Diese Frage ist von erheblicher Schwierigkeit. Es hängt nämlich sehr davon ab, wie man den neuen Vektor  $\vec{X}'$  des Gleichgewichtssystems wählt.

Man kann nun zwei unterschiedliche Bedingungen herleiten, welche hinreichend dafür sind, dass die die Potentiale  $\vec{P}_0$  der unbeteiligten Grössen invariant bleiben, d.h.

$$\vec{P}_0 = \vec{P}'_0 \quad (\text{A.99})$$

Die *erste Bedingung* stellt zwei Forderungen an den Vektor  $\vec{X}'$  der neuen Grössen. Zum einen sollten sie eine direkte Funktion der alten an der Gleichgewichtsbedingung beteiligten Grössen sein ohne Beteiligung von den  $\vec{X}_0$ :

$$\vec{X}' = f(\vec{X}, \cancel{\vec{X}_0}) \quad (\text{A.100})$$

Zum zweiten muss man jedoch auch dieselbe Forderung nach Unbeteiligtheit der  $\vec{X}_0$  auch in der anderen Richtung stellen. Dies ist nun noch weniger selbstverständlich der Fall; schliesslich ist der Vektor  $\vec{X}'$  der abgeleiteten Grössen ja um eine Dimension kleiner, als der ursprüngliche Vektor. Damit die Umkehrfunktion überhaupt bestimmt werden kann, braucht man demnach noch eine unabhängige Information, welche natürlich in der Gleichgewichtsbedingung  $\sum_i C_i \cdot P_i = 0$  steckt. Zuweilen lässt sich die Gleichgewichtsbedingung auch in eine Relation zwischen extensiven Grössen, also in eine Zwangsbedingung, umschreiben, und zwar in der folgenden Form:

$$X_i = f_{eq}(\vec{X}', \cancel{\vec{X}_0}) \quad (\text{A.101})$$

Eine extensive Grösse  $X_i$  der von den ursprünglichen Grössen  $\vec{X}$  muss sich aufgrund des Gleichgewichtes als einfache Zwangsbedingung aus den abgeleiteten Grössen ergeben, wiederum ohne dass die abgeleiteten Grössen involviert sind. In diesem Fall ist die Gleichgewichtsbedingung also auf die Zwangsbedingung zwischen den extensiven Zustandsgrössen zurückgeführt, welche ja oben bereits diskutiert wurde. Damit erhält man dann auch die Umkehrfunktion:

$$\vec{X} = f(\vec{X}', \cancel{\vec{X}_0}, f_{eq}(\vec{X}')) \quad (\text{A.102})$$

Hat man die Umkehrfunktion, so ist der allgemeine Beweis der unveränderten intensiven Zustandsgrössen  $P_0$  sehr einfach. Die partiellen Ableitungen sind ja einfach Variationen einer Grösse bei festgehaltenen anderen Grössen. Es ergibt sich

$$\begin{aligned} \vec{P}_0 &= \partial U(\vec{X}, \vec{X}_0) / \partial \vec{X}_0 \\ &= \delta U(\vec{X}, \vec{X}_0) / \delta \vec{X}_0 \Big|_{\vec{X}=\text{const}} \\ &\quad \left| \vec{X}' = \text{const} \Leftrightarrow \vec{X} = f(\vec{X}', f_{eq}(\vec{X}')) = \text{const} \right. \\ &= \delta U(\vec{X}', \vec{X}_0) / \delta \vec{X}_0 \Big|_{\vec{X}'=\text{const}} \\ &= \vec{P}'_0 \end{aligned} \quad (\text{A.103})$$

Ein illustratives Beispiel kann wiederum die Weglassung des Volumens  $V_\ell$  sein. (Physikalisch steht dahinter der Volumenaustausch und somit das bereits mehrfach betrachtete Druckgleichgewicht.)

$$(V_\ell, V_g, N_{w\ell}, N_{wg}, \dots) \xrightarrow{p_\ell=p_g} (V_g, N_{w\ell}, N_{wg}, \dots) \quad (\text{A.104})$$

Bei inkompressibler Kondensatphase und konstanter Kondensatdichte  $\rho_{w\ell}$  ergibt sich als entsprechende Zwangsbedingung:

$$V_\ell = N_{w\ell} \cdot M_{\text{mol},w} / \rho_{w\ell} \quad (\text{A.105})$$

Der Druck beeinflusst das Volumen nicht. Man versuche nun einmal, die beteiligten Grössen wie folgt zu definieren:

$$\begin{aligned} \vec{X} &= (V_\ell, V_g) \\ \vec{X}' &= V_g \end{aligned} \quad (\text{A.106})$$



Versucht man nun, die Umkehrfunktion aufzustellen, so sieht man:

$$\vec{X}(\vec{X}') = \begin{cases} V_\ell(V_g) = ??? \\ V_g(V_g) = V_g \end{cases} \quad (\text{A.107})$$

Es funktioniert also so nicht. In der Tat ist ja die Grösse  $N_{wl}$  nicht unbeteiligt. Man muss also die Menge der involvierten Grössen vergrössern:

$$\begin{aligned} (V_\ell, V_g, N_{wl}, N_{wg}, \dots) &\rightarrow (V_g, N_{wl}, N_{wg}, \dots) \\ \vec{X} &= (V_\ell, V_g, N_{wl}) \\ \vec{X}' &= (V_g, N_{wl}) \\ \vec{X}(\vec{X}', f_{eq}(\vec{X}')) &= \begin{cases} V_\ell(V_g, N_{wl}) = f_{eq}(V_g, N_{wl}) = N_{wl} \cdot M_{mol,w} / \rho_{wl} \\ V_g(V_g, N_{wl}) = V_g \\ N_{wl}(V_g, N_{wl}) = N_{wl} \end{cases} \end{aligned} \quad (\text{A.108})$$

Das oben bewiesene Theorem besagt nun, dass sich die unbeteiligten intensiven Grössen nicht ändern, also

$$\vec{P}_0 = \vec{P}'_0 = \begin{cases} T = T' \\ \mu_{wg} = \mu_{wg}' \\ \dots \end{cases} \quad (\text{A.109})$$

Da die Zustandsgrösse  $N_{wl}$  jetzt involviert ist, lässt sich nicht mehr folgern, dass das chemische Potential der Flüssigphase unverändert bleibt. Das chemische Potential der Kondensatphase bei Weglassung des Kondensatvolumens als Zustandsgrösse:

$$\mu_{wl} \stackrel{?}{<} \mu_{wl}' \quad (\text{A.110})$$

Dieses Ergebnis war ja bereits vorher bei der Betrachtung der Zwangsbedingungen erhalten worden. An dieser Stelle wird jedoch deutlich, dass sich hinter vielen Zwangsbedingungen ursprünglich Gleichgewichtsbedingungen verbergen.

Natürlich gibt es viele Fälle, bei denen der Gleichgewichtsbedingung keine einfache Zwangsbedingung entspricht. Mithilfe einer alternativen *zweiten Bedingung* lässt sich dann zeigen, dass die nicht beteiligten intensiven Zustandsgrössen  $P_{0,i}$  unverändert bleiben. Hier wird zunächst gefordert, dass bei beliebigen Variationen  $\delta\vec{X}$  der alten Grössen die Variationen  $\delta\vec{X}'$  der neuen Grössen eine eindeutige Funktion der  $\delta\vec{X}$  sein sollen:

$$\delta\vec{X}' = f(\delta\vec{X}, \cancel{\delta\vec{X}_Q}, \vec{X}, \vec{X}_0) \quad (\text{A.111})$$

Es stellt sich heraus, dass man noch eine weitere Zusatzbedingung braucht. Es muss nämlich gefordert werden, dass sich die neuen Zustandsgrössen  $\vec{X}'$  sich bei dem Gleichgewichtsaustauschprozess im geschlossenen System („ $\delta_{closed}$ “) nicht ändern dürfen:

$$\delta_{closed}\vec{X}' \stackrel{!}{=} 0 \quad (\text{A.112})$$

Man überzeugt sich, dass diese Forderungen trivialerweise bei dem üblichen 1:1-Austauschprozess von Erhaltungsgrössen erfüllt sind, wenn man für die neue Grösse die Summe aus den alten Grössen verwendet:

$$\begin{aligned} (X_1, X_2, X_3, \dots) &\rightarrow (X_{1+2}, X_3, \dots) \\ \vec{X} &= (X_1, X_2), \vec{X}' = (X_{1+2}) \end{aligned} \quad (\text{A.113})$$

Am Beispiel des Druckgleichgewichts (Zusammenfassung der Teilvolumina zum Gesamtvolumen) sieht man sofort, dass die beiden Bedingungen erfüllt sind:

$$\begin{aligned}\vec{X} &= (V_\ell, V_g), \quad \vec{X}_0 = (S_{\ell+g}, N_{w\ell}, \dots), \quad \vec{X}' = (V_{\ell+g}) \\ \text{Bedingung 1 :} \\ \delta\vec{X}' &= f(\delta\vec{X}, \delta\vec{X}_0) \\ \delta V_{\ell+g} &= \delta V_\ell + \delta V_g = f(\delta V_\ell, \delta V_g) \\ \text{Bedingung 2:} \\ \delta_{\text{closed}} \vec{X}' &= 0 \\ \delta_{\text{closed}} V_\ell &= -\delta_{\text{closed}} V_g \Rightarrow \delta_{\text{closed}} V_{\ell+g} = 0\end{aligned}\tag{A.114}$$

Die Behauptung ist wiederum, dass die intensiven unbeteiligten Grössen  $\vec{P}_0$  unverändert bleiben:

$$\vec{P}_0 = \vec{P}'_0\tag{A.115}$$

am Beispiel

$$T = T', \mu_{w\ell} = \mu_{w\ell}', \dots\tag{A.116}$$

Der Beweis ist nicht ganz einfach und erfolgt im Rest dieses Abschnittes. Um eine beliebige Komponente  $P_{0,i}$  aus den unbeteiligten intensiven Zustandsgrössen zu bestimmen, betrachtet man die infinitesimale Änderung der extensiven Grösse  $\delta X_{0,i}$ . Alle anderen extensiven Zustandsgrössen des Systems müssen bei der Variation festgehalten werden, wie es der Definition der partiellen Ableitung entspricht. Der betrachtete Prozess sieht also wie folgt aus:

$$\begin{aligned}\vec{X}_0 &\rightarrow \vec{X}_0 + (0, 0, \dots, \delta X_{0,i}, 0, \dots, 0) \\ \vec{X} &\rightarrow \vec{X}\end{aligned}\tag{A.117}$$

Die partielle Ableitung bzw. die intensive Zustandsgrösse ergibt sich dann wie folgt:

$$\begin{aligned}P_{0,i} &= \partial U(\vec{X}, \vec{X}_0) / \partial X_{0,i} \\ &= \left. \frac{\delta U}{\delta X_{0,i}} \right|_{X_{0,j < > i}, \vec{X} = \text{const}}\end{aligned}\tag{A.118}$$

Ein solcher Prozess kann im alten System stattfinden, im neuen Gleichgewichtssystem jedoch in der Regel nicht: Beliebige Änderungen im alten System können ja vom Gleichgewicht wegführen. Damit der Prozess auch im neuen System existiert, muss zusätzlich noch der Gleichgewichtsaustauschprozess ablaufen:

$$\delta\vec{X} = \vec{C} \cdot \zeta_{eq}(\delta X_{0,i})\tag{A.119}$$

Die Austauschkonstante  $\zeta_{eq}$  ist dabei in genau der richtigen Grösse zu wählen, damit das System im Gleichgewicht bleibt. Bei der Bestimmung der intensiven Grösse  $P'_{0,i}$  muss im neuen System also die folgende infinitesimale Zustandsänderung betrachtet werden:

$$\begin{aligned}\vec{X}_0 &\rightarrow \vec{X}_0 + (0, 0, \dots, \delta X_{0,i}, 0, \dots, 0) \\ \vec{X} &\rightarrow \vec{X} + \delta\vec{X} = \vec{X} + \vec{C} \cdot \zeta_{eq}(\delta X_{0,i})\end{aligned}\tag{A.120}$$

In den neuen Systemkoordinaten ergibt sich in der Tat aus der Forderung  $\delta_{closed} \vec{X}' = 0$  für diesen Prozess die folgende Variation:

$$\begin{aligned}\vec{X}_0 &\rightarrow \vec{X}_0 + (0, 0, \dots, \delta X_{0,i}, 0, \dots, 0) \\ \vec{X}' &\rightarrow \vec{X}'\end{aligned}\tag{A.121}$$

und somit die neue intensive Zustandsgrösse:

$$P_{0,i}' = \left. \frac{\delta U}{\delta X_{0,i}} \right|_{X_{0,j} > i, \vec{X}' = const}\tag{A.122}$$

Durch sukzessive Umformung der beiden betrachteten infinitesimalen Prozesse (mit und ohne Gleichgewichtsaustausch) zeigt man schliesslich, dass in der Tat  $P_{0i}$  und  $P_{0i}'$  den gleichen Wert haben:

$$\begin{aligned}\delta U \left( \delta X_{0,i}, \delta X_{0,j < i}, = 0, \delta \vec{X} = 0 \right) \\ &= \frac{\partial U \left( \vec{X}, \vec{X}_0 \right)}{\partial X_{0,i}} \cdot \delta X_{0,i} \\ &= P_{0,i} \cdot \delta X_{0,i} \\ &\left| \vec{X} = \vec{X}_{equilibrium} \Rightarrow \vec{P} \cdot \vec{C} = 0 \right. \\ &= P_{0,i} \cdot \delta X_{0,i} + \vec{P} \cdot \vec{C} \cdot \delta \xi_{eq} \\ &= \frac{\partial U \left( \vec{X}, \vec{X}_0 \right)}{\partial X_{0,i}} \cdot \delta X_{0,i} + \frac{\partial U \left( \vec{X}, \vec{X}_0 \right)}{\partial \vec{X}} \cdot \vec{C} \cdot \delta \xi_{eq} \\ &= \delta U \left( \delta X_{0,i}, \delta X_{0,j < i}, = 0, \delta \vec{X} = \vec{C} \cdot \delta \xi_{eq} \right) \\ &\left| \delta \vec{X} = \vec{C} \cdot \delta \xi_{eq} \Rightarrow \delta \vec{X}' = 0 \right. \\ &= \delta U \left( \delta X_{0,i}, \delta X_{0,j < i} = 0, \delta \vec{X}' = 0 \right) \\ &= \frac{\partial U \left( \vec{X}', \vec{X}_0 \right)}{\partial X_{0,i}} \cdot \delta X_{0,i} \\ &\left| \delta \vec{X} = \vec{C} \cdot \delta \xi_{eq} \Rightarrow \delta \vec{X}' = 0 \right. \\ &= \delta U \left( \delta X_{0,i}, \delta X_{0,j < i} = 0, \delta \vec{X}' = 0 \right) \\ &= \frac{\partial U \left( \vec{X}', \vec{X}_0 \right)}{\partial X_{0,i}} \cdot \delta X_{0,i} \\ &= P_{0,i}' \cdot \delta X_{0,i}\end{aligned}\tag{A.123}$$

Man sieht, dass hier die Zusatzforderung hineingesteckt wurde: Durch den Gleichgewichtsaustausch  $\delta \vec{X} = \vec{C} \cdot \xi_{eq}$  dürfen sich die neuen Grössen  $\vec{X}'$  nicht ändern! Im Ergebnis erhält man also

die folgende Beziehung:

$$\left. \begin{aligned} \delta \vec{X}' &= f\left(\delta \vec{X}, \cancel{\delta \vec{X}_0}\right) \\ \delta_{closed} \vec{X}' \left( \delta_{closed} \vec{X} = \vec{C} \cdot \delta \xi_{eq} \right) &= 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \vec{P}'_0 = \vec{P}_0 \quad (\text{A.124})$$

QED.

Wie bereits erwähnt, folgt aus dieser Bedingung, dass man vorzugsweise beim Austausch gleichartiger Erhaltungsgrößen (z.B. Volumenaustausch, Entropieaustausch, Teilchenaustausch), dass man die Summe der ausgetauschten Größen (also Gesamtvolumen, Gesamtentropie oder Gesamtteilchenzahl) als neue Zustandsgröße wählen muss, um die zweite Bedingung zu erfüllen und damit sicherzustellen, dass die unbeteiligten intensiven Größen sich nicht ändern.

*Zusammenfassung: Intensive Zustandsgrößen bei allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen*

Es ergibt sich das folgende Verfahren zur Eliminierung von extensiven Zustandsgrößen durch Gleichgewichtsbedingungen in einem beliebig komplexen homogenen System, falls diese ihrerseits nicht auf Zwangsbedingungen zurückgeführt werden können:

1. *Bilanzgleichungen:* Aufstellung der Bilanzgleichung für den Gleichgewichts - Austauschprozess und dabei Bestimmung der am Austauschprozess beteiligten Größen  $X_i$ :

$$\delta_{closed} X_i = C_i \left( \vec{X}, \vec{X}_0 \right) \cdot \xi \quad (\text{A.125})$$

2. *Gleichgewicht:* Ermittlung der Gleichgewichtsbedingung, welche eine Beziehung zwischen den intensiven Größen des Systems darstellt:

$$\left( \sum_i P_i \cdot C_i \right)_{\vec{X}_{eq}, \vec{X}_{0,eq}} = 0 \quad (\text{A.126})$$

3. *Neue Variablen:* Wahl eines um eine Zustandsgröße verkleinerten Satzes neuer Zustandsgrößen  $X'_i$ .
4. *Neue intensive Zustandsgrößen:* Bestimmung der neuen intensiven Zustandsgrößen  $P'_i$  durch Differentiation von  $\partial U / \partial X'_i$ .
5. *Nicht involvierte intensive Zustandsgrößen:* Sicherstellung, dass die nicht beteiligten Potentiale  $P_{0,i}$  beim Übergang auf die neuen Zustandsgrößen unverändert bleiben. Falls man die Gleichgewichtsbedingung auf eine Zwangsbedingung  $f_{eq}$  zurückführen kann, muss es möglich sein, mit Hilfe der Gleichgewichtsbedingung die alten Zustandsgrößen durch die neuen ausdrücken können und umgekehrt (Bedingung 1):

$$\begin{aligned} \vec{X} &= f\left(\vec{X}', \cancel{\vec{X}_0}, f_{eq}(\vec{X})\right) \\ \vec{X}' &= f\left(\vec{X}, \cancel{\vec{X}_0}\right) \end{aligned} \quad (\text{A.127})$$

Oder man muss beweisen, dass die Variation der neuen Zustandsgrößen allgemein eine Funktion der alten Variationen ist (ohne die unbeteiligten Größen) und sie bei dem Gleichgewichtsaustauschprozess verschwinden (Bedingung 2):

$$\begin{aligned} \delta \vec{X}' &= f\left(\delta \vec{X}, \cancel{\delta \vec{X}_0}\right) \\ \delta \vec{X}' \left( \delta_{closed} X = \vec{C} \cdot \xi, \delta \vec{X}_0 = 0 \right) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.128})$$

### A.1.3.3. Zustandsgrößen bei einem komplexen Sorptionssystem

Es soll nun an einem etwas komplexeren Beispiel demonstriert werden, wie diese Gedanken sich auf den Fall der hysteretischen Feuchtespeicherung auswirken. Nachfolgend ist ein Sorptionssystem dargestellt.

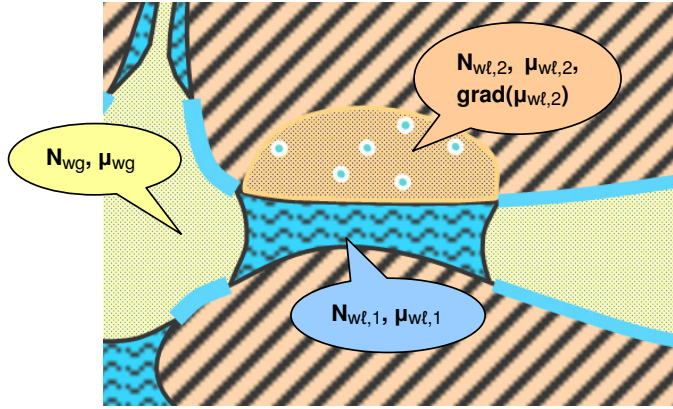


Abbildung 163. Feuchtesorption im porösen Medium: Drei Regionen sind hervorgehoben: Luft + Wasserdampf, Kondensatphase 1 mit freier Kondensation, Kondensatphase 2 mit Absorption im Festkörper. Als wesentliche Zustandsgrößen sind die Teilchenzahlen und chemischen Potentiale angegeben.

Die Abbildung zeigt drei Regionen in dem porösen Medium, die als getrennte Untersysteme aufgefasst werden sollen. Die Gasphase ist u.a. durch den Dampfdruck  $p_{wg}$  bzw. das chemische Potential  $\mu_{wg}$  charakterisiert. Angrenzend daran befindet sich eine kondensierte Region 1. Wegen der schnellen Bewegungsmöglichkeiten innerhalb der Flüssigphase kann davon ausgegangen werden, dass dort alle Teilchen ein einheitliches chemisches Potential  $\mu_{wl,1}$  haben. Weiterhin bestehe zwischen der kondensierten Region 1 und der Gasphase Verdunstungsgleichgewicht. Im vorangegangenen Abschnitt (2.2.2.4) wurde bewiesen, dass dann ganz allgemein (auch unter Berücksichtigung der Inertgasphase und der Porenwechselwirkung) die Beziehung  $\mu_{wl,1} = \mu_{wg}$  gelten muss.<sup>144</sup> Im nichthysteretischen System ergibt sich dann ein eindeutiger Zustand der Region 1 mit eindeutiger Kondensatmenge  $N_{wl,1}$ . Die Region 1 könnte auch mehrere metastabile Zustände haben (zeitunabhängige Hysterese, vgl. die Einleitung, Abschnitt 1.4). Dann gilt immer noch die Identität der chemischen Potentiale:  $\mu_{wl,1} = \mu_{wg}$ .<sup>145</sup> Das chemische Potential der Gasphase wird also an die Region 1 weitergegeben – und damit auch als Randbedingung an die in der Abbildung dargestellte Region 2. Dort findet im dargestellten Beispiel eine Feuchteabsorption im Material statt. Nimmt man an, dass die Feuchte dabei sehr langsam in das Material eindiffundiert, so handelt es sich dabei um langsam zeitabhängige Hysterese mit einem Gradienten des chemischen Potentials  $\mu_{wl,2}$ . Summa summarum ergibt sich also eine Beschreibung des Kondensatsystems  $\Sigma_{\ell,1+2}$  (Region 1+2) durch die Zustandsgrößen

$$(T, p_\ell, N_{wl,1}, N_{wl,2}, \text{grad}(\mu_{wl,2})) \quad (\text{A.129})$$

Für die zwei Regionen werden zwei unabhängige Feuchtegehalte benötigt. Die Region 1 wird nach dem zuvor erläuterten Modell 1 beschrieben, mit Teilchenzahl  $N_{wl,1}$  und konstantem chemi-

<sup>144</sup> Einzige Bedingung war, dass (solange noch kein Druckgleichgewicht  $p_\ell = p_g$  angenommen wird) das Volumen der Kondensatphase unabhängige Zustandsgröße bleibt.

<sup>145</sup> Wie noch zu zeigen sein wird, lässt sich die Identität der chemischen Potentiale allgemein aus der Minimumbedingung für das thermodynamische Kondensationspotential ableiten – wobei es egal ist, ob es sich dabei um ein lokales Minimum (metastabiler Zustand) oder um das globale Minimum (stabiler Gleichgewichtszustand) handelt.

schen Potential  $\mu_{wl,1}$ .<sup>146</sup> Die Region 2 wird mit Modell 2 beschrieben: Teilchenzahl  $N_{wl,2}$  und ein chemischer Potentialgradient  $grad(\mu_{wl,2})$ . Die langsame Teilchendiffusion in das Material entlang des Gradienten (zeitabhängige Hysterese!) führt zu einer Entropieproduktion  $dS_{irr,intern}$  innerhalb der Region 2. Da die Randbedingungen  $T, p_g = p_\ell, \mu_{wg} = \mu_{wl,1}$  an beiden Regionen anliegen, kann man sich überdies vorstellen, dass die Regionen 1 und 2 unabhängig voneinander an die Gasphase koppeln.

In einer vereinfachten Beschreibung kann man nun in der Region 2 auch Modell 1 verwenden: Der Gradient  $grad(\mu_{wl,2})$  wird vernachlässigt; man rechnet lediglich mit einem konstanten chemischen Potential  $\mu_{wl,2} <> \mu_{wl,1}$  bzw. mit der dazu gehörigen Teilchenzahl  $N_{wl,2}$ . Die zeitabhängige Hysterese wird nun durch ein Übergangswiderstand zwischen den Regionen 1 und 2 mit Entropieproduktion  $dS_{irr,trans}$  berücksichtigt.

Die ganzen beschriebenen Überlegungen können so zusammengefasst werden, dass man sich für den Beispielfall vorstellt, dass zwei Kondensatregionen mit ihren Wassergehalten  $N_{wl,1}, N_{wl,2}$  unabhängig an die Gasphase koppeln, ohne dass dabei ein Gleichgewicht vorliegt. Wie sich noch zeigen wird, bedeutet dies, dass das dargestellte Sorptionssystem nach dem Modell unabhängiger Domänen mit zwei unabhängigen Domänengruppen (Region 1 und 2) beschreibbar ist.

Schliesslich wird deutlich, dass die Darstellung der Hysterese durch eine unabhängige Zustandsgrösse  $N_{wl}$  (oder mehrere Zustandsgrössen  $N_{wl,i}$ ) und durch ein Verdunstungsungleichgewicht  $\mu_{wl} <> \mu_{wg}$  nicht nur eine Verdampfungsverzögerung an der Grenzfläche  $A_{lg}$  zwischen Kondensat- und Gasphase beschreibt, sondern dass dadurch auch komplexe Prozesse innerhalb der Kondensatphase wiedergegeben werden können.

#### A.1.4. Thermische und potentielle Energie für ein einfaches Modell des Mehrphasensystems

Das einfachste physikalische Modell für das Mehrphasensystem stellt die Gasphase im Modell des idealen Gases, und die Kondensatphase durch das Van-Der-Waals-Modell dar, erweitert um einen Oberflächenenergieterm. Die Festphase ist inert und hat nur eine Wärmekapazität, welche nach dem Dulong-Petit'schen Gesetz beschreibbar ist. Auch die Gravitation soll berücksichtigt werden. Die Funktionen der gesamten Energie und Entropie aufgeteilt nach Phasen und Grenzflächen sind dann:

$$\begin{aligned} S &= S_{\ell+g+s} = S_{vdW,\ell} + S_{ideal,g} + S_{inert,s} \\ U &= U_{vdW,\ell} + \Delta U_{surf,\ell} + U_{ideal,g} + U_{inert,s} \end{aligned} \quad (A.130)$$

Die Terme mit Index „*vdW*“ entsprechen dem Van-der-Waals-Modell, die Terme mit Index „*ideal*“ entsprechen dem idealen Gas. Aus der Porenwechselwirkungsenergie  $\Delta U_{pores,\ell}$  wird jetzt die Oberflächenenergie  $\Delta U_{surf,\ell}$ . Die einfachen Terme für die inerte Feststoffphase werden mit „*inert*“ bezeichnet.

Entropie und Energie für das Van-der-Waals Modell wurden bereits in Abschnitt 2.1 berechnet. Für alle vier Untersysteme (*wg, ag,  $\ell, s$* ) zusammen ergibt sich:

$$\begin{aligned} S(T, V_i, N_i) &= N_{wl} \cdot R \cdot \ln \left( \frac{V_\ell - b_w \cdot N_{wl}}{N_{wl}} \cdot (c_w \cdot RT)^{c_w} \right) \\ &+ N_{wg} \cdot R \cdot \ln \left( \frac{V_g}{N_{wg}} \cdot (c_w \cdot RT)^{c_w} \right) + N_w \cdot M_{mol,w} \cdot s_{0,w} \\ &+ N_{ag} \cdot R \cdot \ln \left( \frac{V_g}{N_{ag}} \cdot (c_a \cdot RT)^{c_a} \right) + N_{ag} \cdot M_{mol,a} \cdot s_{0,ag} \\ &+ N_{ms} \cdot R \cdot (c_m \cdot RT)^{c_m} + N_{ms} \cdot M_{mol,m} \cdot s_{0,ms} \end{aligned} \quad (A.131)$$

<sup>146</sup> Das chemische Potential ist dann keine unabhängige Zustandsgrösse sondern folgt dann aus der Teilchenzahl.

$b_a$  und  $b_w$  sind die Kovolumina des Van-der-Waals-Modells,  $c_a$  und  $c_w$  sind die Wärmekapazitätsparameter, die wie folgt im Zusammenhang mit den Freiheitsgraden stehen:

$$\begin{aligned} c_a &= f_a/2 \\ c_w &= f_w/2 \end{aligned} \quad (\text{A.132})$$

Diese sind im Van-Der-Waals-Modell unabhängig vom Aggregatzustand des Fluids. Der Van-der-Waals-Kovolumenterm  $b \cdot N$  wurde nur in der Kondensatphase berücksichtigt und in der Gasphase vernachlässigt (Modell des idealen Gases.)

Man sieht, dass die Entropieterme der jeweiligen Teilchenarten ( $w, a, m$ ) ausschliesslich eine Funktion des teilchenspezifischen Volumens  $V/N$  sind, sowie der Temperatur bzw. eines Terms  $c \cdot RT$ , welcher der teilchenspezifischen thermischen Energie  $U_{therm}/N$  entspricht. Ausserdem sind die Entropieterme proportional zur Menge  $N$  der Teilchen. Schliesslich kommt für jede Teilchenart noch eine Nullpunktsentropie  $S_0$  hinzu. Diese wird massenspezifisch angegeben und ergibt sich zu

$$S_0 = M \cdot s_0 = N \cdot M_{mol} \cdot s_0 \quad (\text{A.133})$$

Auf einen Term  $\Delta S_{pores,w\ell}$  der eine Änderung der Entropie des Kondensates durch das Porensystem beschreibt, wird hier verzichtet.

Die Energie des Mehrphasensystems lautet:

$$\begin{aligned} U(T, V_i, N_i, A_i) &= \underbrace{c_w \cdot N_w \cdot RT}_{U_{therm,w}} - \underbrace{N_w \ell^2 \cdot a_w / V_\ell}_{U_{bind,\ell}} + \underbrace{N_w \cdot M_{mol,w} \cdot g \cdot z}_{U_{grav,w}} \\ &+ \underbrace{N_w \cdot M_{mol,w} \cdot u_{0,w}}_{U_{0,w}(T_0)} + \underbrace{A_{\ell g} \cdot \sigma_{\ell g} + A_{\ell s} \cdot \sigma_{\ell s}}_{\Delta U_{surf,\ell}} \\ &+ \underbrace{c_a \cdot N_a \cdot RT}_{U_{therm,a}} + \underbrace{N_a \cdot M_{mol,a} \cdot g \cdot z}_{U_{grav,a}} + \underbrace{N_a \cdot M_{mol,a} \cdot u_{0,a}}_{U_{0,a}(T_0)} \\ &+ \underbrace{c_s \cdot N_{ms} \cdot RT}_{U_{therm,s}} + \underbrace{N_a \cdot M_{mol,m} \cdot g \cdot z}_{U_{grav,s}} + \underbrace{N_{ms} \cdot M_{mol,m} \cdot u_{0,s}}_{U_{0,s}(T_0)} \end{aligned} \quad (\text{A.134})$$

$\Delta U_{surf,\ell}$  ist die Oberflächenenergie („surf“ = surface) mit  $\sigma_{\ell s}, \sigma_{\ell g}$  als Oberflächenspannungen und  $A_{\ell s}, A_{\ell g}$  als inneren Oberflächen.  $N \cdot M_{mol} \cdot g \cdot z$  beschreibt die mechanische Lageenergie infolge der Gravitation mit der Höhenkoordinate  $z$ . Auch eine Nullpunktsenergie der jeweiligen Teilchenarten, wie zuvor eine Nullpunktsentropie taucht auf. Energetisch unterscheiden sich die flüssigen und gasförmigen Wasserteilchen nur durch den Bindungsenergieterm  $U_{bind,\ell}$ . Dieser wird nur in der Flüssigphase mit der Van-der-Waals-Bindungskonstante berücksichtigt.

Man sieht anschaulich, dass die gesamte Energie sich zum einen gliedert in einen temperaturabhängigen Term ( $U_{therm}$ ) und zum anderen in mehrere Terme, welche zusammen die potentielle Energie ( $U_{pot}$ ) ergeben. Die letzteren Terme

- sind nicht temperaturabhängig,
- ändern die Anzahl der Freiheitsgrade  $f$  des Systems nicht,
- beeinflussen die Entropie bei fester Temperatur nicht.

Der Vergleich mit dem Ausdruck für die Entropie zeigt, dass die Gleichung für die Entropie nicht von den Oberflächen  $A_{\ell s}, A_{\ell g}$  abhängt und auch nicht von der Bindungsenergiekonstante  $a_w$  oder von der Lagekoordinate  $z$ . Allerdings wurden die Oberflächenspannungen als temperaturunabhängig interpretiert.



Die Unterscheidung von „thermischer“ und „potentieller“ Energie soll noch weiter illustriert werden, und zwar zunächst im Vergleich des bekannten Dulong-Petit'schen Modells für die Festphase und dann im Van-der-Waals-Modell für die fluiden Phasen. Das Dulong-Petit'sche Modell ist z.B. in (Ashcroft, 2007) beschrieben. Die Grafik 164 zeigt die physikalische Situation. Jedes Molekül schwingt in drei Raumrichtungen um seine Ruhelage. Die gesamte Energie des

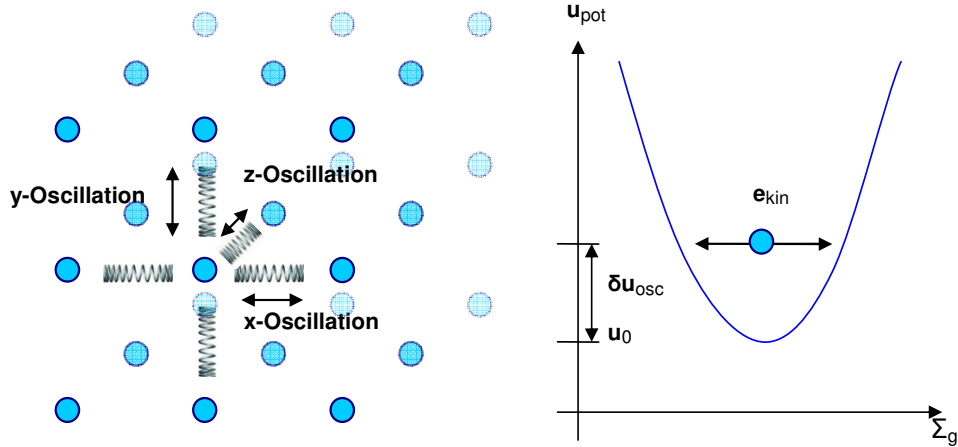


Abbildung 164. Thermische Energie eines schwingenden Moleküls im Festkörper nach dem Modell von Dulong-Petit

Festkörpers ergibt sich aus der kinetischen zuzüglich der potentiellen Energie des Systems. Die letztere wiederum gliedert sich in die potentielle Energie der Schwingung, sowie die potentielle Energie der Ruhelage. Die gesamte Energie des Festkörpers ist dann

$$\begin{aligned}
 U &= N_{\#} \cdot (u_0 + \delta u_{osc} + e_{kin}) \\
 &= N_{\#} \cdot u_0 + N_{\#} \cdot \left( \frac{3}{2} kT + \frac{3}{2} kT \right) \\
 &= U_{pot} + U_{therm}
 \end{aligned} \tag{A.135}$$

$$\begin{aligned}
 U_{pot} &= N_{\#} \cdot u_0 \\
 U_{therm} &= N_{\#} \cdot \frac{6}{2} kT = N \cdot \frac{6}{2} RT
 \end{aligned}$$

Die thermische Energie enthält also nicht nur die kinetische Energie, sondern auch die potentielle Energie der Schwingung. Die kinetische und die potentielle Energie der Schwingung haben je einen Freiheitsgrad pro Raumrichtung, somit kommt man auf  $f = 6$  Freiheitsgrade.

Betrachtet man nun die mechanische Energie im Van-der-Waals-Modell, insbesondere den Bindungsenergieterm in der Kondensatphase,

$$\begin{aligned}
 U_{bind,\ell} &= -N_{w\ell}^2 \cdot a_w / V_{\ell} \\
 &= -N_{w\ell} \cdot a_w \cdot (N_{w\ell} / V_{\ell})
 \end{aligned} \tag{A.136}$$

so sieht man, dass dieser Term proportional zur Anzahl der Teilchen ist, sowie zur Teilchendichte  $N_{w\ell} / V_{\ell}$ . Die letztere ist ein Maß für den mittleren Teilchenabstand und gibt somit ebenfalls die Wechselwirkungsenergie der Teilchen in der „Ruhelage“ an (vgl. Anhang A.1.1). Dieser Term ist

somit ebenfalls als rein mechanischer Term zu interpretieren und in der Tat wurde oben festgestellt, dass er die Entropie nicht beeinflusst.

Wenn sich die Bindungsenergie der Teilchen z.B. bei statistisch auftretenden kleinen Teilchenabständen und Zusammenstößen ändert, dann ist dies wie beim zuvor betrachteten Festkörper ein Beitrag zur temperaturabhängigen Wechselwirkungsenergie  $U_{therm}$ ; dieser muss dann durch die Freiheitsgrade  $f$  bzw. den Van-der-Waals-Parameter  $c_w$  berücksichtigt werden.

### A.1.5. Die Entropie als Funktion der molekularen Freiheitsgrade

In diesem Anhang wird die Entropie als Funktion der molekularen Freiheitsgrade  $f$  berechnet. Wie im Haupttext (Abschnitt 2.2.3.2) beschrieben, ist die Entropie  $S$  in Abhängigkeit der Zahl der Mikrozustände  $\Omega$  definiert als:

$$S = k \cdot \ln(\Omega) \quad (A.137)$$

Zum Abzählen der Mikrozustände wird die Heisenberg'sche Unschärferelation der Quantenmechanik verwendet:

$$\delta p \cdot \delta x = h \quad (A.138)$$

$p$  ist ein Impuls ( $p_x, p_y$  oder  $p_z$ ),  $x$  ist die Ortskoordinate ( $x, y$  oder  $z$ ) eines mikroskopischen Teilchens.  $h$  ist das Planck'sche Wirkungsquantum, gegeben durch:

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s} \quad (A.139)$$

Es sind Orte und Impulse für jedes Teilchen und jede Raumrichtung zu betrachten bei einer Wasserteilchenzahl von:

$$N_{\#} \equiv N_{\#,wl} = N_{wl} \cdot N_{avogadro} \quad (A.140)$$

In jedem Gebiet

$$\frac{1}{h^{3N_{\#}}} \cdot dx_i dy_i dz_i \cdot dp_{xi} dp_{yi} dp_{zi} \quad (A.141)$$

soll sich genau ein Mikrozustand befinden, da der Zustand der Teilchen nach der Unschärferelation nicht genauer bestimmt werden kann.<sup>147</sup>

Die potentielle Energie  $U_{pot}$  des Gesamtensembles (Abschnitt 2.2.3.2) soll für alle Mikrozustände konstant sein. Dies ist z.B. trivialerweise beim idealen Gas der Fall wegen  $U_{pot} = 0$ . Wegen Erhaltung der Gesamtenergie  $U$  ist dann auch die thermische Energie  $U_{therm}$  konstant. Allgemein gilt: Wenn ein thermodynamisches System aus vielen Teilchen einen eindeutig definierten makroskopischen Zustand einnimmt, dann haben die potentielle Energie  $U_{pot}$  die thermische Energie  $U_{therm}$  und die darin enthaltene kinetische Energie  $E_{kin}$  einen festen Erwartungswert und sind bis auf thermische Fluktuationen konstant. Für grosse Teilchenzahlen sind die thermischen Fluktuationen sehr viel kleiner als die thermische Energie selbst. Es gilt:  $U_{therm} \propto N_{\#}$  und  $\delta U_{therm} \propto \sqrt{N_{\#}}$  (Abschnitt 2.5.3). Zusammengefasst:

$$E_{kin} = const \quad (A.142)$$

<sup>147</sup> Nach Callen (1985, Kap.16-9) wurde dieses klassische Verfahren der Abzählung von Zuständen von J. W. Gibbs zwischen 1875 und 1878 eingeführt.

Damit wird auch der Impulsradius, definiert als die Summe der einzelnen mikroskopischen Impulse, konstant:

$$\begin{aligned} R_p &\equiv \sqrt{\sum_{i=1}^{N_{\#}} p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2} \\ E_{kin} &\equiv \sum_{i=1}^{N_{\#}} \frac{p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2}{2M_i} \\ \Rightarrow R_p &= \sqrt{2 \cdot M_i \cdot E_{kin}} = \text{const} \end{aligned} \quad (\text{A.143})$$

$R_p$  ist der Impulsradius,  $M_i$  ist die Masse eines einzelnen Teilchens (gleiche Masse aller Teilchen wird angenommen.)  $p_{xi}$ ,  $p_{yi}$ ,  $p_{zi}$  sind die Impulse eines einzelnen Teilchens,  $E_{kin}$  ist die kinetische Energie des Gesamtsystems. Die Zustände von  $N_{\#}$  Teilchen befinden sich bei fester kinetischer Energie im Impulsraum auf einer Kugelschale mit Radius  $R_p$  und Dicke  $dR_p$ .

Mit diesen Grundlagen soll jetzt die Entropie für das Vielteilchensystem berechnet werden. Die gesuchte Zahl  $d\Omega$  der Mikrozustände ist:

$$\begin{aligned} d\Omega &= \iiint_{i=1 \dots N_{\#}} \frac{1}{h^{3N_{\#}}} \cdot dx_i dy_i dz_i \cdot dp_{xi} dp_{yi} dp_{zi} \\ &= \frac{L^{3N_{\#}}}{h^{3N_{\#}}} \cdot O_{3N_{\#}} \cdot dR_p \\ &= \frac{V^{N_{\#}}}{h^{3N_{\#}}} \cdot O_{3N_{\#}} \cdot dR_p \end{aligned} \quad (\text{A.144})$$

$V = L^3$  ist das gesamte Systemvolumen,  $O_{3N_{\#}}$  ist die  $3N_{\#} - 1$  dimensionale Kugeloberfläche im  $3N_{\#}$ -dimensionalen Impulsraum. Die beschriebene Situation ist am Beispiel für zwei lineare Unterdimensionen (zwei Teilchen in x-Richtung oder ein Teilchen in x- und y-Richtung) in Abbildung 165 dargestellt. Das Beispiel mit  $3N_{\#} = 2$  zeigt eine 2-dimensionale Kugel (Kreisscheibe) mit eindimensionaler Kugeloberfläche (Kreis) im Impulsraum. Die Mikrozustände sind homogen im Orts- und im Impulsraum verteilt. Man beachte allerdings, dass durch die Unschärferelation nur das Produkt  $\delta x \cdot \delta p$  gequantelt ist, daher könnte man oBdA auch eine höhere Dichte der Zustände im Ortsraum und eine geringere Dichte im Impulsraum annehmen - oder umgekehrt. Die Zustände, die sich innerhalb der Kugelschale  $2\pi \cdot R_p \cdot dR_p$  und dem Ortsvolumen  $L^2$  befinden, geben die Zahl der Mikrozustände  $d\Omega$  an.

Auch für eine „Hyperkugel“ mit beliebigen  $3N_{\#}$  Dimensionen kann man Volumen und Oberfläche allgemein bestimmen. Die Grösse der  $n-1$ -dimensionalen Oberfläche einer  $n$ -dimensionalen Kugel wird z.B. hergeleitet in Zwiebach (2009, Gl.3.52), übereinstimmend mit Wikipedia (2007, „Hypersphere“):

$$O_n = \frac{2 \cdot \pi^{n/2} \cdot R^{n-1}}{\Gamma(n/2)} \quad (\text{A.145})$$

$\Gamma$  ist die übliche Gamma-Funktion. Für 3 Dimensionen ( $n = 3$ ) ergibt sich die übliche Kugeloberfläche:

$$O_3 = \frac{2 \cdot \pi^{3/2}}{\Gamma(3/2)} \cdot R^2 = \frac{4\pi R^2}{\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2} \quad (\text{A.146})$$

Die Gamma-Funktion kann für grosse  $N$  mit der Stirling-Formel genähert werden (Bronstein et al., 1995, S.352). Es ergibt sich (Wikipedia, 2007, „Stirling's Approximation“):

$$\Gamma(z) = \sqrt{\frac{2\pi}{z}} \cdot \left(\frac{z}{e}\right)^z \quad (\text{A.147})$$

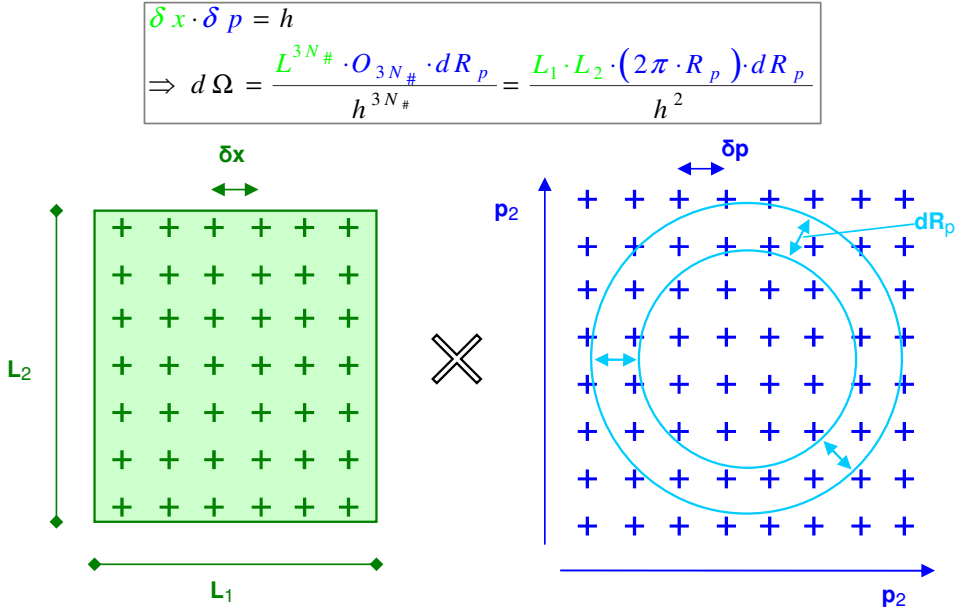


Abbildung 165. Beispielillustration der Formel zur Abzählung der Anzahl von Zuständen  $\Omega$  im Orts- und Impulsraum für den zweidimensionalen Fall

somit

$$\begin{aligned} \Rightarrow O_n &= \frac{2 \cdot \pi^{n/2} \cdot R^{n-1}}{\sqrt{\frac{2\pi}{n/2} \cdot \left(\frac{n}{e}\right)^{n/2}}} \\ &= \sqrt{\frac{n}{\pi}} \cdot \left(\frac{2 \cdot e \cdot \pi}{n}\right)^{n/2} \cdot R^{n-1} \end{aligned} \quad (\text{A.148})$$

und man erhält als Zahl der Mikrozustände im Impulsraum:

$$d\Omega = \frac{V^{N_{\#}}}{h^{3N_{\#}}} \cdot \sqrt{\frac{3N_{\#}}{\pi}} \cdot \left(\frac{2 \cdot e \cdot \pi}{3N_{\#}}\right)^{3N_{\#}/2} \cdot R_p^{3N_{\#}-1} \cdot dR_p \quad (\text{A.149})$$

Unter Verwendung von

$$\begin{aligned} R_p &= \sqrt{2M_i \cdot E_{kin}}; \\ dR_p/dE_{kin} &= \frac{1}{2} \cdot (2M_i \cdot E_{kin})^{-\frac{1}{2}} \cdot 2M_i \end{aligned} \quad (\text{A.150})$$

kann man die Zahl der Mikrozustände als Funktion von  $E_{kin}$  schreiben:

$$\begin{aligned}
 d\Omega &= \frac{V^{N_{\#}}}{h^{3N_{\#}}} \cdot \sqrt{\frac{3N_{\#}}{\pi}} \cdot \left(\frac{2 \cdot e \cdot \pi}{3N_{\#}}\right)^{3N_{\#}/2} \cdot (2M_i \cdot E_{kin})^{\frac{3N_{\#}-1}{2}} \\
 &\cdot \frac{1}{2} \cdot (2M_i \cdot E_{kin})^{-\frac{1}{2}} \cdot 2M_i \cdot dE_{kin} \\
 &= \frac{V^{N_{\#}}}{h^{3N_{\#}}} \cdot \sqrt{\frac{3N_{\#}}{\pi}} \cdot \left(\frac{2 \cdot e \cdot \pi}{3N_{\#}}\right)^{3N_{\#}/2} \cdot (2M_i \cdot E_{kin})^{\frac{3N_{\#}}{2}-1} \\
 &\cdot M_i \cdot dE_{kin}
 \end{aligned} \tag{A.151}$$

Für die kinetische Energie gibt es drei Freiheitsgrade und nach dem Gleichverteilungssatz ist dann die gesamte kinetische Energie:

$$E_{kin} = \frac{3}{2} \cdot N_{\#} kT \tag{A.152}$$

Die Teilchen können die Energie ihrer kinetischen Freiheitsgrade mit ihren potentiellen Freiheitsgraden austauschen, sowie mit der Umgebung. Nach Abschnitt 2.5 beträgt die thermische Fluktuation für jeden Freiheitsgrad  $kT$  und die gesamte Fluktuation ergibt sich aus dem Gauss'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz, d.h.

$$\delta E_{kin} \leq \sqrt{3N_{\#}} \cdot kT \tag{A.153}$$

Der angegebene Wert ist eine Obergrenze; in Wirklichkeit ist er kleiner, denn wenn die Teilchen untereinander ihre kinetischen Energien  $E_{kin,i}$  austauschen, ändert sich die gesamte kinetische Energie  $E_{kin}$  nicht.<sup>148</sup>

An dieser Stelle soll bereits auf eine mögliche Verallgemeinerung eingegangen werden. Die Zahl der Freiheitsgrade ist nach einer bekannten Definition gegeben durch „die Zahl der mikroskopischen Grössen, welche quadratisch in die Energie eingehen.“ Im hier berechneten Fall sind dies die  $3 N_{\#}$  Impulse  $p_i$ . Die  $3 N_{\#}$  Orte  $x_i, y_i, z_i$  leisten beim idealen Gas keinen Beitrag zur Energie. Beim Festkörper ist das anders; dort leisten auch die Orte einen Beitrag zur Energie und es ergeben sich  $6 N_{\#}$  Freiheitsgrade. Andererseits kann können sich die Atome des Festkörpers nicht mehr an einem beliebigen Ort befinden. Um dem Rechnung zu tragen, soll folgende Unterscheidung eingeführt werden.

Ideales Gas:

$$\begin{aligned}
 f_{therm} &\equiv f = 3 \\
 f_{indiff} &= 3 \\
 f_{tot} &= f_{therm} + f_{indiff} = 6
 \end{aligned} \tag{A.154}$$

Festkörper (Dulong-Petit, vgl. Anhang A.1.4):

$$\begin{aligned}
 f_{therm} &\equiv f = 6 \\
 f_{indiff} &= 0 \\
 f_{tot} &= f_{therm} + f_{indiff} = 6
 \end{aligned} \tag{A.155}$$

Es wird also unterschieden zwischen den üblichen thermischen Freiheitsgraden, also den mikroskopischen Koordinaten, welche zur Energie beitragen und den nicht-thermischen Freiheitsgraden,

<sup>148</sup> Der Trick ist, dass die Festlegung der Kugelschalendicke  $dR_p$  bzw.  $dE_{kin}$  bei der Berechnung der Entropie unkritisch ist: Wenn der Logarithmus gebildet wird, liefert dieser Faktor nur einen verschwindenden Beitrag. Übrig bleiben Terme, welche  $N_{\#}$  im Exponenten stehen haben.

also den Koordinaten, welche nicht zur Energie beitragen, bzw. indifferent sind (*indiff*). Auch diese Koordinaten erhöhen jedoch die Zahl der Mikrozustände und tragen dadurch zur Entropie bei. Es sollen folgende Ersetzungen vorgenommen werden:

$$\begin{aligned}
 E_{kin} &= \frac{3}{2} \cdot N_{\#} \cdot kT \rightarrow U_{therm} = f \cdot N_{\#} / 2 \cdot kT \\
 \delta E_{kin} &= \sqrt{3N_{\#}} \cdot kT \rightarrow \delta U_{therm} = \sqrt{f \cdot N_{\#}} \cdot kT \\
 V^{N_{\#}} &= (L^3)^{N_{\#}} = L^{3N_{\#}} \rightarrow L^{f_{indiff} N_{\#}} = V^{f_{indiff} N_{\#} / 3} \\
 h^{3N_{\#}} &\rightarrow h^{f_{tot} N_{\#} / 2}
 \end{aligned} \tag{A.156}$$

Die Zahl der Mikrozustände wird damit:

$$\begin{aligned}
 d\Omega &= \frac{V^{f_{indiff} N_{\#} / 3}}{h^{f_{tot} N_{\#} / 2}} \cdot \sqrt{\frac{f \cdot N_{\#}}{\pi}} \cdot \left( \frac{2 \cdot e \cdot \pi}{f \cdot N_{\#}} \right)^{\frac{f \cdot N_{\#}}{2}} \cdot (2M_i \cdot f \cdot N_{\#} / 2 \cdot kT)^{\frac{f \cdot N_{\#}}{2} - 1} \\
 &\quad \cdot M_i \cdot \sqrt{f \cdot N_{\#}} \cdot kT \\
 &= \frac{V^{f_{indiff} N_{\#} / 3}}{h^{f_{tot} N_{\#} / 2}} \cdot \sqrt{\frac{f \cdot N_{\#}}{\pi}} \cdot \left( \frac{2 \cdot e \cdot \pi}{f \cdot N_{\#}} \right)^{f \cdot N_{\#} / 2} \\
 &\quad \cdot (M_i \cdot f \cdot N_{\#} \cdot kT)^{\frac{f \cdot N_{\#}}{2}} \cdot \sqrt{M_i kT} \\
 &= \frac{V^{f_{indiff} N_{\#} / 3}}{h^{f_{tot} N_{\#} / 2}} \cdot \sqrt{\frac{f \cdot N_{\#} \cdot M_i \cdot kT}{\pi}} \cdot (2 \cdot e \cdot \pi \cdot M_i \cdot kT)^{\frac{f \cdot N_{\#}}{2}}
 \end{aligned} \tag{A.157}$$

Jetzt kann die Entropie allgemein berechnet werden:

$$\begin{aligned}
 S &= k \cdot \ln(d\Omega) \\
 &= k \cdot \ln \left( \frac{V^{f_{indiff} N_{\#} / 3}}{h^{f_{tot} N_{\#} / 2}} \cdot \sqrt{\frac{f \cdot N_{\#} \cdot M_i \cdot kT}{\pi}} \cdot (2 \cdot e \cdot \pi \cdot M_i \cdot kT)^{\frac{f \cdot N_{\#}}{2}} \right) \\
 &= k \cdot \frac{f_{indiff} \cdot N_{\#}}{3} \ln(V) + k \cdot \frac{f \cdot N_{\#}}{2} \ln(T) \\
 &\quad + k \cdot \frac{1}{2} \cdot \ln \left( \frac{f \cdot N_{\#} \cdot M_i \cdot kT}{\pi} \right) + k \cdot \frac{f_{tot} \cdot N_{\#}}{2} \ln \left( \frac{1}{h} \right) \\
 &\quad + k \cdot \frac{f \cdot N_{\#}}{2} \ln(2e\pi \cdot M_i \cdot k)
 \end{aligned} \tag{A.158}$$

Die im Logarithmus stehenden Grössen sind nicht einheitenlos; ausserdem divergieren die Terme für  $T \rightarrow 0$ ,  $V \rightarrow 0$ . Bei  $T = 0$  sind auch die Freiheitsgrade  $f = 0$  und der Zustand  $V = 0$  existiert real nicht. Auch mit Blick auf die klassische Thermodynamik ist es sinnvoll, einen Bezug zum Referenzzustand  $T_0, V_0$  herzustellen. Für hinreichend grosse  $N_{\#}$  kann der Term, welcher nicht proportional zu  $N_{\#}$  ist, vernachlässigt werden.

$$\begin{aligned}
 S &= k \cdot \frac{f_{indiff} \cdot N_{\#}}{3} \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) + k \cdot \frac{f \cdot N_{\#}}{2} \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) \\
 &\quad + k \cdot \frac{f_{indiff} \cdot N_{\#}}{3} \ln(V_0) + k \cdot \frac{f \cdot N_{\#}}{2} \ln(T_0) \\
 &\quad + k \cdot \frac{(f + f_{indiff}) \cdot N_{\#}}{2} \ln \left( \frac{1}{h} \right) + k \cdot \frac{f \cdot N_{\#}}{2} \ln(2e\pi \cdot M_i \cdot k)
 \end{aligned} \tag{A.159}$$

$$\begin{aligned}
&= k \cdot \frac{f_{\text{indiff}} \cdot N_{\#}}{3} \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) + k \cdot \frac{f \cdot N_{\#}}{2} \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) \\
&+ k \cdot N_{\#} \ln \left( \frac{V_0^{f_{\text{indiff}}/3} \cdot T_0^{f/2}}{h^{f_{\text{tot}}/2}} \right) + k \cdot \frac{f \cdot N_{\#}}{2} \ln (2e\pi \cdot M_i \cdot k)
\end{aligned}$$

Schliesslich kann man noch einen Impuls am Referenzzustand berechnen:

$$\begin{aligned}
p_0 &= p_{x,i,0} = p_{y,i,0} = p_{z,i,0} \\
&= p(T_0) \\
&= \sqrt{2M_i E_{\text{kin},i}(T_0)} = \sqrt{2M_i \frac{1}{2} k T_0} \\
&= \sqrt{M_i \cdot k T_0}
\end{aligned} \tag{A.160}$$

und erhält als Ergebnis:

$$S = k \cdot N_{\#} \cdot \left( \frac{f_{\text{indiff}}}{3} \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) + \frac{f}{2} \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + \ln \left( \frac{V_0^{f_{\text{indiff}}/3} \cdot p_0^f}{h^{(f+f_{\text{indiff}})/2}} + (2e\pi)^{f/2} \right) \right) \tag{A.161}$$

Um mit den klassischen, aus Integration der Zustandsgleichungen hergeleiteten Formeln zu vergleichen, kann die funktionale Abhängigkeit wie folgt ausgedrückt werden:

$$S(T, V, N) = N \cdot R \cdot \left( \frac{f_{\text{indiff}}}{3} \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) + \frac{f}{2} \ln \left( \frac{f/2 \cdot RT}{f/2 \cdot RT_0} \right) + \text{const} \left( T_0, V_0, f, f_{\text{indiff}} \right) \right) \tag{A.162}$$

Für das einkomponentige Van-der-Waals-Gas galt (Abschnitt 2.1.1.3):

$$\begin{aligned}
S(T, V, N) &= N \cdot R \cdot \ln \left( \left( \frac{V}{N} - b_w \right) \cdot (c_w RT)^{c_w} \right) + N \cdot s_0 \\
&= N \cdot R \cdot \left( \ln \left( \frac{V/N - b_w}{V_0/N_0 - b_w} \right) + c_w \cdot \ln \left( \frac{c_w \cdot RT}{c_w \cdot RT_0} \right) + \text{const} \left( T_0, V_0/N_0, c_w \right) \right)
\end{aligned} \tag{A.163}$$

Mit  $c_w = f/2$ ,  $f_{\text{indiff}} = 3$  und der zusätzlichen Berücksichtigung des Kovolumens bw sind die Gleichungen weitgehend identisch. Ein wesentlicher Unterschied verbleibt jedoch: Diese klassische Gleichung hängt ab von  $\ln(V/N)$ . Die oben abgeleitete Gleichung hängt nur ab von  $\ln(V)$ . Wenn die Van-der-Waals'sche Zustandsgleichung  $p(N, V, T)$  und die gemessene Wärmekapazität  $\partial U(N, V, T)/\partial T$  das Wasser empirisch richtig beschreiben, dann muss die Entropie nach Abschnitt 2.1.1.3 richtig sein.

Die Frage ist, welche Annahme bei der oben abgeleiteten Entropie unzutreffend war. Als Erklärung bietet sich folgendes an: Bei der Rechnung wurden unterscheidbare Teilchen angenommen. Nimmt man ununterscheidbare Teilchen an, dann ergibt der Tausch zweier Teilchen keinen neuen Quantenzustand. Somit ergeben sich  $N_{\#}!$  Permutationen. Die Anzahl der Mikrozustände



verringert sich also um einen entsprechenden Faktor und die Entropie verringert sich um den entsprechenden Betrag:

$$\begin{aligned}
 \Omega &= \Omega_0 / N_{\#}! \\
 S &= k \cdot \ln(\Omega_0) - \ln(N_{\#}!) \\
 \Delta S &= -k \cdot \ln(N_{\#}!) \\
 &= -k \cdot N_{\#} \cdot \ln(N_{\#}) \\
 &= -N \cdot R \cdot \ln(N \cdot N_{avogadro})
 \end{aligned} \tag{A.164}$$

Alternativ kann man, um Vertauschungen auszuschliessen, sagen: Jedes Teilchen befindet sich in einem eigenen, kleineren Volumen  $V/N_{\#}$ . Ein Teilchentausch mit anderen Teilchen kann auf diese Weise nicht stattfinden. Das Gesamtvolumen ist also um den Faktor  $N_{\#}$  zu verkleinern.

Die Korrektur bezieht sich nur auf frei in einem Volumen diffundierende Teilchen mit  $f_{indiff} = 3$  bei einem Fluid (Gas, Flüssigphase). Bei den Teilchen eines Festkörpers ist kein Teilchentausch möglich und die Korrektur entfällt. Man multipliziert die Korrektur daher mit  $f_{indiff}/3$ . Insgesamt ergibt sich also eine Korrektur der berechneten Entropie in der Form

$$S(T, V, N) \rightarrow S(T, V - N \cdot b_w, N) - k \cdot N_{\#} \cdot \frac{f_{indiff}}{3} \cdot \ln(N_{\#}) \tag{A.165}$$

Daraus ergibt sich nach etwas Umformung das gesuchte Ergebnis:

$$S = N \cdot R \cdot \left( \frac{f_{indiff}}{3} \ln \left( \frac{V/N - b_w}{V_0/N_0 - b_w} \right) + \frac{f}{2} \ln \left( \frac{f/2 \cdot R \cdot T}{f/2 \cdot R \cdot T_0} \right) + \text{const}(f, f_{indiff}) \right) \tag{A.166}$$

Dieses Ergebnis passt zum idealen Gas, zum Van-der-Waals-Fluid und zum Dulong-Petit-Festkörper, wenn  $f$ ,  $f_{indiff}$  und  $b_w$  in den jeweiligen Fällen korrekt angegeben werden. Das Highlight ist, dass auch die Konstante bekannt ist. Sie lautet

$$\begin{aligned}
 &\text{const}(f, f_{indiff}) \\
 &= \ln \left( \frac{\left( (V_0/N_0 - b_w) / N_{avogadro} \right)^{f_{indiff}/3} \cdot p_0^f}{h^{(f+f_{indiff})/2}} + (2e\pi)^{f/2} \right)
 \end{aligned} \tag{A.167}$$

## A.1.6. Herleitung des thermodynamischen Kondensationspotentials

### A.1.6.1. Heuristische Herleitung des thermodynamischen Potentials

Das System bestehe aus flüssiger Phase und Gasphase (und ggf. auch inerter Festphase.) Somit wird also das ganze REV berücksichtigt, wie im Haupttext dargestellt. Im ersten Anlauf soll die gleiche Kopplung zwischen System und Umgebung angenommen werden wie in Abschnitt 2.1.2, wo das Extremalpotential für das Van-der-Waals-Gemisch bestimmt wurde. Wiederum wird davon ausgegangen, dass das Druckgleichgewicht sich schnell einstellt und der Systemdruck gleich dem Umgebungsdruck sein soll. Ebenso ist die Temperatur gleich der Umgebungstemperatur. Wiederum wird auch angenommen, dass sich das Dampfdiffusionsgleichgewicht zwischen System und Umgebung nicht sofort einstellt.

Nach diesen Überlegungen kann man nun für das gesuchte thermodynamische Potential schreiben:

$$\begin{aligned}\Phi_{TD}' &\equiv U - TS - (-p) \cdot V_{\ell+g} - \mu_{ag} N_{ag} \\ &= \Phi_{TD}'(V_{REV}, T, V_{\ell+g}, N_{w\ell}, N_{wg}, \mu_{ag})\end{aligned}\quad (\text{A.168})$$

Der Apostroph „'“ für das postulierte Potential  $\Phi_{TD}'$  wurde eingeführt, um das vorübergehend definierte Potential von dem endgültig gewählten Potential  $\Phi_{TD}$  zu unterscheiden. Der Hauptsatz, also die Änderung  $d\Phi_{TD}'$ , berechnet sich (siehe Abschnitt 2.2.2.3) aus der Änderung  $dU$ :

$$\begin{aligned}d\Phi_{TD}' &= dU + d(-TS - (-p_g) V_g - \mu_{ag} N_{ag}) \\ &= (-p_{REV} dV_{REV} + T dS - p dV_{\ell+g} \\ &\quad + \mu_{w\ell} dN_{w\ell} + \mu_{wg} dN_{wg} + \mu_{ag} dN_{ag}) \\ &\quad - d(TS) - d(-p V_g) - d(\mu_{ag} N_{ag}) \\ &= +(-p_{REV}) dV_{REV} - dTS - (-dp) V_{\ell+g} \\ &\quad + \mu_{w\ell} dN_{w\ell} + \mu_{wg} dN_{wg} - d\mu_{ag} N_{ag}\end{aligned}\quad (\text{A.169})$$

Es ist zu überprüfen, ob bei Verdampfungsgleichgewicht tatsächlich die Änderung  $d\Phi_{TD}'$  verschwindet, das Potential also extremal ist bzw. ein Minimum hat. Für den Verdampfungsprozess bei Druckausgleich und ohne Teilchentausch mit der Umgebung erhält man also:

$$\begin{aligned}d\Phi_{TD}' &= +(-p_{REV}) dV_{REV} \underset{=0}{=} -dT S \underset{=0}{=} -(-dp) V_{\ell+g} \\ &\quad + \mu_{w\ell} dN_{w\ell} + \mu_{wg} dN_{wg} - d\mu_{ag} N_{ag} \underset{=0}{=} \\ &= \mu_{w\ell} dN_{w\ell} + \mu_{wg} dN_{wg} \\ &\quad | dN_{w\ell} = -dN_{wg} \\ &= (\mu_{w\ell} - \mu_{wg}) dN_{w\ell}\end{aligned}\quad (\text{A.170})$$

Man erhält die vertraute Form des Verdampfungsgleichgewichtes (identisches chemisches Potential in Flüssig- und Gasphase.) Die Herleitung ähnelt sehr der Herleitung für das Extremalprinzip bei der Gibbs-Energie beim Van-der-Waals-Gemisch. Das thermodynamische Extremalpotential des hier betrachteten Multiphasensystems ähnelt der Gibbs-Energie für ein kanonisches System.

Nun soll im Folgenden jedoch noch die Annahme fallengelassen werden, dass sich eine Differenz der chemischen Potentiale (also ein Diffusionsungleichgewicht) zwischen System und Umgebung aufbaut. Für ein Gleichgewicht in allen gasförmigen intensiven Zustandsgrößen erhält man das thermodynamische Potential:

$$\begin{aligned}\Phi_{TD}'' &\equiv \Phi_{TD}' - \mu_{wg} \cdot N_{wg} \\ d\Phi_{TD}'' &= \mu_{w\ell} dN_{w\ell} - d\mu_{wg} N_{wg} \underset{=0}{=} \\ d\Phi_{TD}'' &= 0 \Rightarrow \mu_{w\ell} = 0 \\ ???\end{aligned}\quad (\text{A.171})$$

Hier tritt offensichtlich ein Fehler auf. Das definierte thermodynamische Potential wird bei Verdampfungsgleichgewicht nicht extremal. Der Fehler liegt darin, dass die Legendre-Transformation, d.h. der Teilchentausch mit der Umgebung mit der Gesamtmenge  $N_w = N_{w(\ell+g)}$  des Wassers erfolgen muss und nicht nur mit der gasförmigen Wassermenge  $N_{wg}$ .

Hier bietet sich eine Transformation  $\vec{X} \leftrightarrow \vec{X}'$  der extensiven Variablen an. Man kann Gesamtkenngrößen für die Wasserteilchenzahl sowie Differenzgrößen wie folgt definieren:

$$(N_{w\ell}, N_{wg}) \leftrightarrow (N_{w\ell} + N_{wg}, N_{wg} - N_{w\ell}) = (N_w, N_{w(g-\ell)}) \quad (\text{A.172})$$

Eine Änderung  $\delta N_{w(g-\ell)}/2$  kennzeichnet also eine gegebene Verdampfungs- oder Kondensationsmenge, eine Änderung  $\delta N_w$  einen Teilchentausch mit der Umgebung. Da eine eindeutige Beziehung zwischen neuem und altem Variablenpaar besteht, ändern sich nur die zugehörigen chemischen Potentiale. Den Zusammenhang zwischen alten und neuen chemischen Potentialen kann man durch Anwendung der Kettenregel ermitteln:

$$\begin{aligned} \mu_{w\ell} &= \partial U(N_w, N_{w(g-\ell)}) / \partial N_{w\ell} \\ &= \partial U / \partial (N_w) \cdot \partial (N_w) / \partial N_{w\ell} + \partial U / \partial (N_{w(g-\ell)}) \cdot \partial (N_{w(g-\ell)}) / \partial N_{w\ell} \\ &= \mu_w \cdot 1 + \mu_{w(g-\ell)} \cdot (-1) \\ &= \mu_w - \mu_{w(g-\ell)} \\ \mu_{wg} &= \partial U(N_w, N_{w(g-\ell)}) / \partial N_{wg} \\ &= \mu_w + \mu_{w(g-\ell)} \end{aligned} \quad (\text{A.173})$$

oder umgeformt

$$\begin{aligned} \mu_{w\ell} + \mu_{wg} &= 2\mu_w & \Leftrightarrow \mu_w &= (\mu_{w\ell} + \mu_{wg}) / 2 \\ \mu_{wg} - \mu_{w\ell} &= 2\mu_{w(g-\ell)} & \Leftrightarrow \mu_{w(g-\ell)} &= (\mu_{wg} - \mu_{w\ell}) / 2 \end{aligned}$$

Bis auf einen Faktor 2 ergeben sich für die intensiven Größen  $\mu$  die gleiche Beziehung wie für die extensiven Größen  $N$ . Findet nun allgemein ein Austausch der Gesamtteilchenzahl  $N_w$  zwischen System und Umgebung statt, so erhält man für das entsprechende thermodynamische Potential

$$\Phi_{TD}''' = \Phi_{TD}' - \mu_w \cdot N_w \quad (\text{A.174})$$

Der im System verbliebene Freiheitsgrad ist eine Variation der Verdampfungs- oder Kondensationsmenge  $\delta N_{w(g-\ell)}$ . Für diese erhält man die richtige Gleichgewichtsbedingung:

$$\begin{aligned} d\Phi_{TD}''' &= \mu_{w(g-\ell)} dN_{w(g-\ell)} = 0 \\ \Leftrightarrow \mu_{w(g-\ell)} &= 0 \\ \Leftrightarrow \mu_{wg} &= \mu_{w\ell} \end{aligned} \quad (\text{A.175})$$

Leider gibt es jetzt ein anderes Problem: Es ist jetzt chemische Potential  $\mu_w$  durch die Umgebungsreservoir festgelegt. Das Austauschgleichgewicht mit der Umgebung ergibt:

$$\mu_w = \mu_{wg,env} \quad (\text{A.176})$$

was nicht äquivalent ist zu der eigentlich erwarteten Beziehung

$$\mu_{wg} = \mu_{wg,env} \quad (\text{A.177})$$

Da ja die Grenze zwischen System und Umgebung durch die Gasphase hindurch gezogen wird (siehe die Abbildung im Haupttext, Abschnitt 2.3.3), erwartet man eigentlich, dass das chemische Potential der Gasphase und das der gasförmigen Umgebung identisch sind.

Man sieht, dass die Definition des thermodynamischen Potentials im Multiphasensystem nicht unmittelbar auf der Hand liegt. Um endgültig das richtige thermodynamische Potential zu finden, wird nun eine Veränderung des Gesamtsystems (System und Umgebung) unter Verwendung der gewünschten Austauschgleichgewichte untersucht und daraus das richtige Extremalprinzip hergeleitet.

Die Hauptsätze für System und Umgebungsreservoir lauten:

$$\begin{aligned} dU &= -p_{REV}dV_{REV} + TdS - pdV_{\ell+g} + \mu_{wl}dN_{wl} + \mu_{wg}dN_{wg} + \mu_{ag}dN_{ag} \\ dU_{env} &= T_{env}dS_{env} - p_{g,env}dV_{env} + \mu_{wg,env}dN_{wg,env} + \mu_{ag,env}dN_{ag,env} \end{aligned} \quad (A.178)$$

Aufgrund des Gleichgewichts sind die intensiven Grössen im gasförmigen Systembereich und in der Umgebung identisch:

$$\begin{aligned} T &= T_{env} \\ p_g &= p_{g,env} \\ \mu_{wg} &= \mu_{wg,env} \\ \mu_{ag} &= \mu_{ag,env} \end{aligned} \quad (A.179)$$

Ausserdem kann man die Energieerhaltung im abgeschlossenen Gesamtsystem einsetzen:

$$dU + dU_{env} = 0$$

Dann ergibt sich

$$\begin{aligned} -p_{REV}dV_{REV} + TdS - pdV_{\ell+g} + \mu_{wl}dN_{wl} + \mu_{wg}dN_{wg} + \mu_{ag}dN_{ag} \\ + TdS_{env} - p_{g,env}dV_{env} + \mu_{wg,env}dN_{wg,env} + \mu_{ag,env}dN_{ag,env} = 0 \end{aligned} \quad (A.180)$$

Schliesslich können die Erhaltungsbedingungen für die extensiven Grössen verwendet werden:

$$\begin{aligned} dV_{REV} &= 0 \\ dV_{\ell} + dV_g + dV_{g,env} &= 0 \\ dN_{ag} + dN_{ag,env} &= 0 \\ dS + dS_{env} &= dS_{irr} > 0 \end{aligned} \quad (A.181)$$

$dS_{irr}$  bezeichnet die irreversible Entropieproduktion, welche durch den Verdampfungs - Nichtgleichgewichtsprozess hervorgerufen wird. Die Energieerhaltungsgleichung vereinfacht sich zu:

$$TdS_{irr} + \mu_{wl}dN_{wl} + \mu_{wg}dN_{wg} + \mu_{wg,env}dN_{wg,env} = 0 \quad (A.182)$$

Es verbleibt noch die Erhaltung für die Gesamtteilchenzahl des Wassers:

$$dN_{wl} + dN_{wg} + dN_{wg,env} = 0 \quad (A.183)$$

Man formt zunächst um:

$$\begin{aligned} \mu_{wl}dN_{wl} + \mu_{wg}dN_{wg} + \mu_{wg,env}dN_{wg,env} \\ = (\mu_{wl} - \mu_{wg})dN_{wl} + \mu_{wg}dN_{wl} + \mu_{wg}dN_{wg} + \mu_{wg}dN_{wg,env} \\ = (\mu_{wl} - \mu_{wg})dN_{wl} + \mu_{wg}dN_{w(\ell+g)} + \mu_{wg}dN_{wg,env} \end{aligned} \quad (A.184)$$

Einsetzen in die Entropieproduktion liefert:

$$TdS_{irr} + (\mu_{wl} - \mu_{wg}) dN_{wl} + \underbrace{\mu_{wg} dN_{w(\ell+g)} + \mu_{wg} dN_{wg,env}}_{=0} = 0 \quad (\text{A.185})$$

Man sieht dieser Gleichung an, dass es offensichtlich zu einem Teilchenaustausch der Gesamtteilchenzahl  $dN_{w(\ell+g)}$  des Systems mit der Umgebung kommt, allerdings *bei fester Kondensatteilchenzahl*  $N_{wl}$ . (Im letzten Rechenbeispiel war stattdessen die Differenzteilchenzahl  $N_{w(\ell-g)}$  verwendet worden.) Zu dem Gesamtteilchentauch gehört dann offensichtlich das chemische Potential des Wasserdampfes  $\mu_{wg}$  als intensive Zustandsgrösse. Aus dem Austauschgleichgewicht ergibt sich dann, dass die chemischen Potentiale des Wasserdampfes im System und in der Umgebung identisch sind, genau wie beabsichtigt.

Das führt uns dahin, dass die Wahl der Zustandsgrössen für den hier betrachteten Prozess also wie folgt aussieht: Es sind die beiden Zustandsgrössen: Gesamte Wasserteilchenzahl  $N_{wl+g}$  und Kondensatteilchenzahl  $N_{wl}$ . Dies wird gleich weiterverfolgt. Zunächst überzeugt man sich, dass wieder die korrekte Bedingung für das Verdampfungsgleichgewicht herauskommt:

$$\begin{aligned} TdS_{irr} &= 0 \\ \Rightarrow (\mu_{wl} - \mu_{wg}) dN_{wl} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.186})$$

Lässt man die vorangegangenen Beispiele Revue passieren, dann stellt man fest, dass die Bedingung für das Verdampfungsgleichgewicht unabhängig davon ist, welche Austauschprozesse mit der Umgebung man betrachtet. Offensichtlich ist für ein gänzlich abgeschlossenes System, für ein isotherm-isobares System, für ein osmotisches System oder wie hier für ein System mit vollständigem Gleichgewicht der Gasphase zwischen System und Umgebung die Bedingung für Verdampfungsgleichgewicht immer

$$\mu_{wl} = \mu_{wg} \quad (\text{A.187})$$

Das Verdampfungsgleichgewicht besagt, dass lokal (also an der Grenzfläche zwischen Kondensat und Gasphase) ein 1:1-Gleichgewicht des Austauschprozesses  $\delta N_{wl} = -\delta N_{wg}$  vorliegt. Die beteiligten Wasserteilchen sehen dabei nicht, welche Austauschprozesse noch an der Systemgrenze zur Umgebung stattfinden. Erst wenn das System sich deutlich vom Gleichgewicht entfernt, d.h. vom Minimum des thermodynamischen Potentials, dann ist sein Zustand natürlich davon abhängig, welche intensiven und extensiven Grössen durch Ankopplung an die Umgebung festgehalten werden und welche veränderlich sind.

Schliesslich soll nun also das richtige thermodynamische Potential ermittelt werden. Man geht wieder aus von dem Hauptsatz für  $U$ , den man wie folgt umschreibt:

$$\begin{aligned} dU &= -p_{REV} dV_{REV} + TdS - pdV_{\ell+g} \\ &\quad + \mu_{wl} dN_{wl} + \mu_{wg} dN_{wg} + \mu_{ag} dN_{ag} \\ &= -p_{REV} dV_{REV} + TdS - pdV_{\ell+g} \\ &\quad + (\mu_{wl} - \mu_{wg}) dN_{wl} + \mu_{wg} (dN_{wl} + dN_{wg}) + \mu_{ag} dN_{ag} \end{aligned} \quad (\text{A.188})$$

Das entspricht einer Veränderung der unabhängigen extensiven Zustandsgrössen:

$$\begin{aligned} U(V_{REV}, S, V_{\ell+g}, N_{wl}, N_{wg}, N_{ag}) \\ \rightarrow U'(V_{REV}, S, V_{\ell+g}, N_{wl}, N_w, N_{ag}) \end{aligned} \quad (\text{A.189})$$

Die intensiven Zustandsgrößen, d.h. die partiellen Ableitungen in den neuen Zustandsgrößen lassen sich, sofern sie nicht unverändert geblieben sind, ebenfalls ablesen:

$$\begin{aligned}\partial U' / \partial N_{w\ell} &= \mu_{w\ell} - \mu_{wg} \\ \partial U' / \partial N_w &= \mu_{wg}\end{aligned}\quad (\text{A.190})$$

Mit der ja immer noch geltenden Homogenität des Systems erhält man auch die Euler-Gleichung des Systems:

$$U = -p_{REV} V_{REV} + TS - pV_{\ell+g} + (\mu_{w\ell} - \mu_{wg}) N_{w\ell} + \mu_{wg} N_w + \mu_{ag} N_{ag} \quad (\text{A.191})$$

Das endgültige thermodynamische Potential, welches nun für den hier vorliegenden Fall extremal wird, kann man nun wie üblich durch Legendre - Transformation bestimmen, indem man die passenden Terme von der Energie abzieht:

$$\Phi_{TD} = U - TS - (-pV_{\ell+g}) - \mu_{wg} N_w - \mu_{ag} N_{ag} \quad (\text{A.192})$$

Man kann auch den Hauptsatz für dieses thermodynamische Potential angeben; durch „scharfes Hinsehen“ ergibt er sich aus dem Hauptsatz für  $dU$ :

$$\begin{aligned}d\Phi_{TD} &= (-p_{REV}) dV_{REV} - dTS - d(-p) V_{\ell+g} \\ &\quad + (\mu_{w\ell} - \mu_{wg}) dN_{w\ell} - d\mu_{wg} N_w - d\mu_{ag} N_{ag}\end{aligned}\quad (\text{A.193})$$

Es soll noch einmal das Verdampfungsgleichgewicht angesehen werden. Für die hier betrachtete physikalische Situation hat man:

$$dV_{REV} = dT = dp = d\mu_{wg} = d\mu_{ag} = 0 \quad (\text{A.194})$$

Damit ergibt sich korrekt:

$$\begin{aligned}d\Phi_{TD} &= + (\mu_{w\ell} - \mu_{wg}) dN_{w\ell} = 0 \\ \Leftrightarrow \mu_{w\ell} &= \mu_{wg}\end{aligned}\quad (\text{A.195})$$

Die Euler-Gleichung für das thermodynamische Potential erhält man, wenn man die Euler-Gleichung für die Energie einsetzt. Sie lautet:

$$\Phi_{TD} = -p_{REV} V_{REV} + (\mu_{w\ell} - \mu_{wg}) N_{w\ell} \quad (\text{A.196})$$

Man kann auch die Variable  $V_{REV}$  (Bezugsvolumen) wieder durch die ursprüngliche Grösse  $N_m$  (fester Materialbereich) ersetzen. Dann erhält man abschliessend:

$$\Phi_{TD} = (\mu_{ms} + \mu_{m\ell}) N_m + (\mu_{w\ell} - \mu_{wg}) N_{w\ell} \quad (\text{A.197})$$

(Mit der Berücksichtigung des chemischen Potentials  $\mu_{ms}$  wurde auch der Festkörper wieder hinzugefügt.) Die Ausdehnung des gasförmigen Systemvolumens war ja, wie anfangs betont wurde, unabhängig von der Ausdehnung des flüssigen und festen Systems. Bemerkenswerterweise tauchen die extensiven Größen der gasförmigen Phase in der Euler-Gleichung des thermodynamischen Systems gar nicht mehr auf. In der Tat ändert sich ja der Zustand des Gassystems aufgrund des Gleichgewichts mit dem Reservoir überhaupt nicht. Das Gassystem führt eigentlich nur die Umgebungsbedingungen des Reservoirs bis direkt an die kondensierte Phase heran.

Wenn die Ausdehnung des Gasvolumens unabhängig von der Ausdehnung des Festkörpervolumens wählbar ist, dann kann man ohne Beschränkung der Allgemeinheit das Gasvolumen so klein wählen, dass das System fast nur noch aus der Kondensatphase (welche auch die Verdampfungsoberfläche einschliesst), besteht. Man kann daher  $\Phi_{TD}$  auch als thermodynamisches Potential des Kondensatsystems alleine ansehen.

Dann vereinfacht sich auch der Hauptsatz erheblich, sodass man für Legendre - Transformierte, Hauptsatz und Euler - Beziehung durch Weglassen aller extensiven Anteile der festen und der Gasphase Folgendes erhält:

*Legendre - Transformierte:*

$$\Phi_{TD} = U_\ell - TS_\ell - (-pV_\ell) - \mu_{wg}N_{w\ell} \quad (\text{A.198})$$

*Euler-Gleichung:*

$$\Phi_{TD} = \mu_{m\ell}N_{m\ell} + (\mu_{w\ell} - \mu_{wg})N_{w\ell} \quad (\text{A.199})$$

*Hauptsatz:*

$$d\Phi_{TD} = \mu_{m\ell}dN_{m\ell} - dTS_\ell - d(-p)V_\ell + (\mu_{w\ell} - \mu_{wg})dN_{w\ell} - d\mu_{wg}N_{w\ell} \quad (\text{A.200})$$

Beachte, dass in dieser einfacheren Formulierung die gasförmige und die feste Umgebung nicht mehr zum System gerechnet werden. Das betrachtete System ist also das Kondensatsystem alleine. Man beachte, dass nicht bezüglich der extensiven Grössen, sondern bezüglich der intensiven Grössen das System auch von der Umgebung abhängt: Die Grösse  $\mu_{w\ell}$  ist aus dem Zustand der Kondensatphase alleine nicht ermittelbar, wenn ein Ungleichgewicht zwischen den Phasen erlaubt wird.

#### A.1.6.2. Systematische Herleitung des thermodynamischen Potentials

Die Minimumprinzipien für Systeme  $\Sigma$  mit beliebigen extensiven Zustandsgrössen  $X_i$  bei Kopplung an Reservoir  $\Sigma_{env}$  werden in Callen (1985, Kap.6) beschrieben und sollen hier in einer verallgemeinerten Form (unterschiedliche Zustandsgrössen von System und Reservoir) hergeleitet werden. Ausserdem kommen Nichtgleichgewichts - Austauschprozesse mit der Umgebung vor. Wenn man z.B. zur Beschreibung der Hysterese eine Nichtgleichgewichtsverdampfung von der kondensierten Phase in die Gasphase annimmt und die gesamte Gasphase zur Umgebung rechnet, kommt es zu einem Nichtgleichgewichts - Austauschprozess zwischen System und Reservoir.

Die Herleitung ist etwas komplex, daher wird das Ergebnis am Ende dieses Abschnittes in einer Zusammenfassung dargestellt. Es ergibt sich ein verallgemeinertes Minimumprinzip, welches dann auf die hysteretische Feuchtespeicherung angewendet werden kann.

Der Zustand allgemeiner Systeme sei definiert durch einen vollständigen Satzes extensiver Zustandsgrössen, welcher unterteilt werden soll in „unveränderliche“ Zustandsgrössen  $X_{fix,i}$  und innerhalb des Systems frei veränderliche Zustandsgrössen  $X_{free,i}$ :

$$\Sigma = \Sigma \left( \vec{X}_{fix}, \vec{X}_{free} \right) \quad (\text{A.201})$$

Dann ist insbesondere die Entropie gegeben durch:

$$S = S \left( \vec{X}_{fix}, \vec{X}_{free} \right) \quad (\text{A.202})$$

Es wird weiterhin angenommen, dass feste  $X_{fix,i}$  für eine Abgeschlossenheit des Systems hinreichend sind. Es muss also gelten:

$$\delta \vec{X}_{fix} = 0 \Rightarrow \Sigma \text{ closed} \quad (\text{A.203})$$



Somit stellt eine beliebige spontane Variation der  $X_{free,i}$ , einen Prozess im geschlossenen System dar, welcher in Richtung des Entropiemaximums verläuft:

$$\left. \begin{array}{l} \delta \vec{X}_{free} < 0 \\ \delta \vec{X}_{fix} = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \delta S \left( \delta \vec{X}_{free} \right) > 0 \quad (\text{A.204})$$

Die Abgeschlossenheitsbedingung wird am einfachsten realisiert, wenn in den  $X_{fix,i}$  die Zustandsgrößen: Gesamtenergie, Gesamtimpuls, Gesamtvolumen und Gesamtteilchenzahlen enthalten sind. Im hier konkret vorliegenden Fall sind die  $X_{fix,i}$  des Systems gegeben durch

$$\vec{X}_{fix} = (U, V, N_{m\ell}, N_{ms}, N_w, N_a) \quad (\text{A.205})$$

Für unveränderliches Volumen  $V_s$  der Festphase kann man das Volumen auch auf die fluiden Phasen beschränken:

$$\vec{X}_{fix} = (U, V_{\ell+g}, N_{m\ell}, N_{ms}, N_{w(\ell+g)}, N_a) \quad (\text{A.206})$$

Zusätzliche Größen könnten Mengengehalte von Teilkompartimenten innerhalb des Systems sein, zwischen denen keine Austauschprozesse stattfinden.

Sind alle Änderungen des Systems „reibungsbefahet“ bzw. irreversibel, dann gibt es für jeden gegebenen Wert der  $X_{fix,i}$  Gleichgewichtswerte der  $X_{free,i}$ , für die die Entropie ein Maximum hat (im nichthyseretischen System einen Wert beim globalen Maximum, im hysyeretischen System mehrere Werte bei den lokalen Maxima):

$$\begin{aligned} \vec{X}_{free,equilibrium} &= f_{equilibrium} \left( \vec{X}_{fix} \right) \\ \delta S \left( \delta \vec{X}_{free} \right) \Big|_{\vec{X}_{fix}, \vec{X}_{free,equilibrium}} &= 0; \quad \delta^2 S < 0 \end{aligned} \quad (\text{A.207})$$

Zur Ermittlung anderer Extremalprinzipien wird das System mit einem Umgebungsreservoir  $\Sigma_{env}$  gekoppelt. Das Gesamtsystem ist wiederum abgeschlossen.

$$\Sigma_{tot} \equiv \Sigma + \Sigma_{env} \quad (\text{A.208})$$

Einige der  $X_{fix,i}$  des Systems können nun mit dem Reservoir ausgetauscht werden. Diese werden mit  $X_{exch,i}$  bezeichnet („exchange“ = Austausch.) Die verbleibenden, nicht ausgetauschten festen Größen verbleiben als  $X_{noexch,i}$ .

$$\vec{X}_{fix} = (\vec{X}_{exch}, \vec{X}_{noexch}) \quad (\text{A.209})$$

Das System wird demzufolge nun in Abhängigkeit von drei Variablengruppen beschrieben:

$$\Sigma = \Sigma \left( \vec{X}_{fix}, \vec{X}_{free} \right) = \Sigma \left( \vec{X}_{exch}, \vec{X}_{noexch}, \vec{X}_{free} \right) \quad (\text{A.210})$$

Die Umgebung sei ein „Reservoir“, oder zumindest durch ein gedachtes Reservoir ersetzbar. Damit ist sie durch einen Satz von extensiven erhaltenen Zustandsgrößen vollständig beschreibbar, welcher ebenfalls in austauschbare und nicht-austauschbare Koordinaten unterteilt werden soll:

$$\Sigma_{env} = \Sigma_{env} \left( \vec{X}_{fix,env} \right) = \Sigma_{env} \left( \vec{X}_{exch,env}, \vec{X}_{noexch,env} \right) \quad (\text{A.211})$$

Es sollen keine irreversiblen Prozesse im Umgebungsreservoir ablaufen, daher gibt es dort nur interne Gleichgewichte und keine Koordinaten  $X_{free,i}$ . Die intensiven Grössen  $P_{env,i}$  der Umgebung sind gegeben durch:

$$\vec{P}_{env} = \partial U_{env} / \partial \vec{X}_{fix,env} \quad (A.212)$$

Für diese Grössen gilt die „Reservoirforderung“, dass sie durch Austauschprozesse mit dem System, also kleine Veränderungen der extensiven Grössen, unverändert bleiben. Entsprechend gilt nach Callen (1985), dass die zweiten Ableitungen der Energie verschwinden:

$$\begin{aligned} \delta \vec{P}_{env} (\delta \vec{X}_{fix,env}) &= 0 \\ \Leftrightarrow \delta \left( \partial U / \partial \vec{X}_{fix,env} \right) &= \vec{0} \\ \Leftrightarrow \left( \partial^2 U / \partial X_{fix,env,i} \partial X_{fix,env,j} \right)_{ij} \cdot \delta \vec{X}_{fix,env} &= 0 \\ \Leftrightarrow \partial^2 U / \partial X_{fix,env,i} \partial X_{fix,env,j} &= 0 \quad \forall i, j \end{aligned} \quad (A.213)$$

Zwischen System und Umgebung kann es nun eine Zahl

$$N_{exch} \equiv \dim (\vec{X}_{exch}) \quad (A.214)$$

unabhängiger Austauschprozesse geben. Diese sind für eine gegebene Kopplung zwischen System und Umgebung eindeutig identifizierbar.

Nun soll noch die Unterscheidung zwischen Gleichgewichts- und den neu hinzukommenden Nichtgleichgewichtsaustauschprozessen eingeführt werden. Die Anzahl der Austauschprozesse unterteilt sich entsprechend:

$$N_{exch} = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{equilibrium}}}{N_{exch,eq}} + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{nonequilibrium}}}{N_{exch,noeq}} \quad (A.215)$$

Allgemein lässt sich sagen: Die Umgebung appliziert auf das System eine Randbedingung erster Art, wenn ein Gleichgewichtsübergang vorliegt (z.B. kann durch die Umgebungstemperatur die Temperatur des Systems oder der randnahen Bereiche des Systems festgelegt werden.) Eine Randbedingung zweiter Art entsteht, wenn ein Ungleichgewichtsübergang stattfindet: Für Ungleichgewichtsflüsse kommt es dann zu einer Entropieproduktion  $\Delta S_{irr,trans}$  an der Grenze System-Umgebung. Die Entropieproduktion ist in linearer Näherung proportional zum Fluss der Erhaltungsgrösse zwischen System und Reservoir. Bauphysikalisch gesehen sind Randbedingungen mit Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha$  und Dampfübergangskoeffizienten  $\beta$  Randbedingungen zweiter Art. Es kommt zu merklichen Temperatur- bzw. Dampfdruckdifferenzen zwischen Umgebung und Bauteiloberflächen.

Die Austauschprozesse können nun allgemein die Formen annehmen, wie dies bereits bei den intensiven Zustandsgrössen (Abschnitt 2.2.2.4) erläutert wurde. Beispielsweise können mehrere Zustandsgrössen des Systems und mehrere Zustandsgrössen des Reservoirs bei einem Austauschprozess betroffen sein.

Für die Formulierung eines thermodynamischen Potentials müssen die  $X_{exch,i}$  so gewählt sein, dass sie sich für beliebige Variationen eindeutig Austauschprozessen mit der Umgebung zuordnen lassen. Das bedeutet, die Änderungen  $\delta X_{exch,env,i}$  müssen eine eindeutige Funktion der Änderungen  $X_{exch,i}$  des Systems sein:

$$\begin{aligned} \delta \vec{X}_{exch,noeq,env} &= f (\delta \vec{X}_{exch,noeq}) \\ \delta \vec{X}_{exch,eq,env} &= f (\delta \vec{X}_{exch,eq}) \end{aligned} \quad (A.216)$$

Umgekehrt müssen auch die  $X_{exch,i}$  eindeutig aus den  $\delta X_{exch,env,i}$  hervorgehen:

$$\begin{aligned}\delta \vec{X}_{exch,noeq} &= f^{-1} \left( \delta \vec{X}_{exch,noeq,env} \right) \\ \delta \vec{X}_{exch,eq} &= f^{-1} \left( \delta \vec{X}_{exch,eq,env} \right)\end{aligned}\quad (A.217)$$

Dies führt dann bei einem beliebigen Prozess zu den folgenden Korrespondenzen zwischen System- und Umgebungsänderung:

$$\begin{aligned}\delta \vec{X}_{exch,noeq} &\leftrightarrow \delta \vec{X}_{exch,noeq,env} \\ \delta \vec{X}_{exch,eq} &\leftrightarrow \delta \vec{X}_{exch,eq,env} \\ \delta \vec{X}_{free} & \\ \vec{X}_{noexch} = const &\quad \vec{X}_{noexch,env} = const\end{aligned}\quad (A.218)$$

Für die meistens vorkommenden 1:1-Austauschprozesse zwischen den Gesamtgrössen des Systems (z.B.  $S, V, N_w, N_a$ ) und der Umgebung ergibt sich einfach komponentenweise:

$$\delta X_{exch,i} = -\delta X_{exch,env,i} \quad (A.219)$$

und bei Gleichgewichts-Austauschprozessen müssen die korrespondierenden intensiven Grössen identisch sein (vgl. Abschnitt 2.2.2.4):

$$P_{exch,eq,i} = P_{exch,eq,env,i} \quad (A.220)$$

Für einen allgemeinen Prozess, der nun durch unabhängige Variationen  $\delta X_{exch,eq,i}$ ,  $\delta X_{exch,noeq,i}$ ,  $\delta X_{free,i}$  gekennzeichnet ist, muss die Entropie des Gesamtsystems, bestehend aus System und Umgebungsreservoir, nach dem zweiten Hauptsatz gleichbleiben (im Gleichgewicht) oder anwachsen (ausserhalb des Gleichgewichtes):

$$\delta S_{tot} = \delta S + \delta S_{env} \geq 0 \quad (A.221)$$

Die Änderung der Entropie kann nun wie folgt berechnet werden:

$$\begin{aligned}\delta S_{tot} &= \frac{\partial S}{\partial \vec{X}_{exch,eq}} \cdot \delta \vec{X}_{exch,eq} + \frac{\partial S_{env}}{\partial \vec{X}_{exch,eq,env}} \cdot \delta \vec{X}_{exch,eq,env} \\ &+ \frac{\partial S}{\partial \vec{X}_{exch,noeq}} \cdot \delta \vec{X}_{exch,noeq} + \frac{\partial S_{env}}{\partial \vec{X}_{exch,noeq,env}} \cdot \delta \vec{X}_{exch,noeq,env} \\ &+ \frac{\partial S}{\partial \vec{X}_{free}} \cdot \delta \vec{X}_{free}\end{aligned}\quad (A.222)$$

Die Entropieänderung für die Gleichgewichtsaustauschprozesse („ $exch, eq$ “) verschwindet. Somit ergibt sich:

$$\begin{aligned}\delta S_{tot} &= \frac{\partial S}{\partial \vec{X}_{exch,noeq}} \cdot \delta \vec{X}_{exch,noeq} + \frac{\partial S_{env}}{\partial \vec{X}_{exch,noeq,env}} \cdot \delta \vec{X}_{exch,noeq,env} \\ &+ \frac{\partial S}{\partial \vec{X}_{free}} \cdot \delta \vec{X}_{free} \\ &> 0\end{aligned}\quad (A.223)$$

Eine Entropieänderung kommt also durch Nichtgleichgewichtsprozesse innerhalb des Systems (Änderung von  $X_{free}$ ) sowie durch Nichtgleichgewichtsaustausch mit der Umgebung zustande (Änderung von  $X_{exch, noeq}$ ).

Es verbleibt, die Ableitungen  $\partial S/\partial X_i$  und  $\partial S_{env}/\partial X_{env,i}$  durch bekannte Grössen zu ersetzen. Hierzu können, wie in Callen (1985) beschrieben, die üblicherweise verwendeten intensiven Grössen  $\partial U/\partial X_i$  verwendet werden.

Das geht wie folgt: Der bislang betrachtete Satz der extensiven Zustandsgrössen  $X_i$  enthält in seinen Komponenten  $X_{fix,i}$  die Erhaltungsgrössen: Gesamtenergie, -volumen, und -teilchenzahlen. Damit für feste  $X_{fix,i}$  das System abgeschlossen ist, muss stets die Gesamtenergie  $U$  in  $X$  enthalten sein.<sup>149</sup> Somit schreibt man für diesen Vektor genauer:

$$\vec{X} = (U, V_i, N_i, \dots) = (U, X_2, X_3, \dots) \equiv \vec{X}_U \quad (\text{A.224})$$

Die intensiven Grössen  $P_i$  und der Hauptsatz  $U = \sum_i P_i dX_i$  hingegen ergeben sich unter Verwendung eines anderen Vektors extensiver Grössen:

$$\vec{X}_S \equiv (S, V_i, N_i, \dots) = (S, X_2, X_3, \dots) \quad (\text{A.225})$$

welcher die Entropie anstelle der Energie enthält. Mit diesem Vektor werden dann die intensiven Grössen definiert:

$$\vec{P} \equiv \partial U/\partial \vec{X}_S = (T, -p_i, \mu_i, \dots) = (T, P_2, P_3, \dots) \quad (\text{A.226})$$

Nun kann man den Hauptsatz aufstellen, in der Form

$$dU = \vec{P} \cdot \vec{X}_S = TdS + P_2 dX_2 + P_3 dX_3 + \dots \quad (\text{A.227})$$

und erhält die Entropieänderung:

$$\begin{aligned} T \cdot dS &= dU - P_2 dX_2 - P_3 dX_3 \\ dS &= \frac{1}{T} dU - \frac{P_2}{T} \cdot dX_2 - \frac{P_3}{T} dX_3 - \dots \end{aligned} \quad (\text{A.228})$$

Somit erhält man für die partiellen Ableitungen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial U} &= \frac{1}{T} \\ \frac{\partial S}{\partial X_{2,3,\dots}} &= -\frac{P_{2,3,\dots}}{T} \end{aligned} \quad (\text{A.229})$$

<sup>149</sup> Die „innere Energie“ ist stets die innerhalb des Systems enthaltene Gesamtenergie. Das bedeutet, jede Energieänderung des Systems  $dU$  muss auf einen Austausch mit der Umgebung zurückzuführen sein. Die innere Energie braucht nicht die kinetische Energie  $E_{kin} = 1/2 M \cdot v^2$  des Systems zu enthalten (mit  $M$ : Gesamtmasse des Systems und  $v$ : Schwerpunktschwindigkeit), weil die kinetische Energie bei Impulserhaltung ebenfalls erhalten ist. Wenn das Gesamtsystem keiner Reibung gegenüber der Umgebung ausgesetzt ist, bleiben die thermodynamischen Gleichungen  $dS \geq 0$  und  $dU = dQ + dW$  von der kinetischen Energie unbeeinflusst, da  $dE_{kin} = 0$ . Ist das Gesamtsystem einer Reibung ausgesetzt, wie beispielsweise das System der Kondensatphase, welche durch das poröse Medium fliesst, dann gibt es zwei Betrachtungsweisen: Die kinetische Energie ist Bestandteil der inneren Energie  $U$ , dann wandelt sie sich innerhalb des Systems in potentielle Energie um. Oder: die kinetische Energie ist nicht Bestandteil der inneren Energie  $U$ , dann kommt es bei einem Abbau der kinetischen Energie an der Grenze System-Umgebung zu einem Wärmefluss entweder in das System oder in die Umgebung. In jedem Fall ist  $U$  eine Erhaltungsgrösse; dies ist auch erforderlich, da zur Bestimmung der Entropie  $S = k \cdot \ln(\Omega)$  die Mikrozustände des Systems unter der Randbedingung der Erhaltung von  $U$  abgezählt werden.

Diese Beziehungen können nun in die Entropieproduktion eingesetzt werden. Entweder befindet sich die Gesamtenergie  $U$  in den  $X_{noexch,i}$  oder sie befindet sich in den  $X_{exch,eq,i}$  oder in den  $X_{exch,noeq,i}$ . In den  $X_{free,i}$  kann sie sich nicht befinden, da die Gesamtenergie innerhalb des Systems eine Erhaltungsgrösse ist. Wohl oder übel müssen die verbleibenden drei Fälle getrennt betrachtet werden.

Für den isothermen Fall (Temperaturgleichgewicht System-Reservoir) befindet sich die Energie unter den  $X_{exch,eq,i}$ :

$$\begin{aligned}\vec{X}_{U,exch,eq} &= (U, X_2, X_3, \dots) \\ \vec{X}_{S,exch,eq} &= (S, X_2, X_3, \dots)\end{aligned}\tag{A.230}$$

Nach Einsetzen der Ausdrücke für die intensiven Grössen ergibt sich die Entropieproduktion wie folgt:

*Temperaturgleichgewicht System-Umgebung:*

$$\delta S_{tot} = -\frac{1}{T} \cdot \left( \vec{P}_{exch,noeq} \cdot \delta \vec{X}_{exch,noeq} + \vec{P}_{exch,noeq,env} \cdot \delta \vec{X}_{exch,noeq,env} \right) + \vec{P}_{free} \cdot \delta \vec{X}_{free}\tag{A.231}$$

Im Falle, dass das System von der Umgebung thermisch getrennt ist, befinden sich die Energie bzw. Entropie in den  $X_{noexch,i}$ :

$$\begin{aligned}\vec{X}_{U,noexch} &= (U, X_2, X_3, \dots) \\ \vec{X}_{S,noexch} &= (S, X_2, X_3, \dots)\end{aligned}\tag{A.232}$$

Die Temperaturen von System und Umgebung sind nun unterschiedlich. Die allgemeine Entropieproduktion ergibt sich wie folgt:

*Thermische Trennung System-Umgebung:*

$$\begin{aligned}\delta S_{tot} &= -\frac{1}{T} \cdot \left( \vec{P}_{exch,noeq} \cdot \delta \vec{X}_{exch,noeq} + \vec{P}_{free} \cdot \delta \vec{X}_{free} \right) \\ &\quad - \frac{1}{T_{env}} \cdot \left( \vec{P}_{exch,noeq,env} \cdot \delta \vec{X}_{exch,noeq,env} \right) \\ &\geq 0\end{aligned}\tag{A.233}$$

Für eine Berechnung des dritten Falles (Ungleichgewichts - Wärmeaustausch des Systems mit dem Reservoir, bzw. Übergangs-Wärmewiderstand zwischen System und Reservoir) muss die Energie den  $X_{exch,noeq,i}$  zugeschlagen werden.

$$\begin{aligned}\vec{X}_{U,exch,noeq} &= (U, X_2, X_3, \dots) = (U, \vec{X}_{exch,noeq,2,3,\dots}) \\ \vec{X}_{S,exch,noeq} &= (S, X_2, X_3, \dots) = (S, \vec{X}_{exch,noeq,2,3,\dots})\end{aligned}\tag{A.234}$$

Die Entropieproduktion ergibt sich in diesem Falle wie folgt:

*Wärmeaustausch System-Umgebung ohne Temperaturgleichgewicht:*

$$\begin{aligned}\delta S_{tot} &= -\frac{1}{T} \cdot \left( -\delta U + \vec{P}_{exch,noeq,2,3,\dots} \cdot \delta \vec{X}_{exch,noeq,2,3,\dots} + \vec{P}_{free} \cdot \delta \vec{X}_{free} \right) \\ &\quad - \frac{1}{T_{env}} \cdot \left( -\delta U_{env} + \vec{P}_{exch,noeq,env,2,3,\dots} \cdot \delta \vec{X}_{exch,noeq,env,2,3,\dots} \right) \\ &\geq 0\end{aligned}\tag{A.235}$$



System-Umgebung vorliegt:

$$\begin{aligned}\delta\Phi_{TD} &= -T \cdot \delta S_{tot} \\ &\leq 0\end{aligned}\tag{A.239}$$

Damit ist das Extremalprinzip für dieses Potential bewiesen. Ein verbleibender Nachteil ist nun, dass die Abhängigkeit von der Umgebung sowohl über intensive Grössen  $P_{exch,env,noeq,i}$  als auch über extensive Grössen  $X_{exch,env,noeq,i}$  eingeht. Die Idee des thermodynamischen Potentials ist ja, ein Extremalprinzip bzw. ein Potential zu finden, welches von den extensiven Zustandsgrössen der Umgebung unabhängig ist, sodass man bei der Bestimmung der Systemdynamik mithilfe des Entropieproduktionsprinzips die Umgebung nicht mehr betrachten muss.

Nun waren die Änderungen der extensiven Zustandsgrössen der Umgebung wegen der Erhaltungsbedingung abhängig von der Änderung der extensiven Grössen des Systems. Genauer ergeben sich die folgenden Zusammenhänge:

$$\delta\vec{X}_{exch,env} = f(\delta X_{exch}) = \frac{d\vec{X}_{exch,env}}{d\vec{X}_{exch}} \cdot \delta\vec{X}_{exch}\tag{A.240}$$

Für 1:1-Austauschprozesse von Gesamtgrössen mit der Umgebung findet man wie bereits oben angegeben:

$$\delta\vec{X}_{exch,env} = -\delta\vec{X}_{exch}\tag{A.241}$$

Für diesen vereinfachten Fall erhält man die folgende Beziehung:

$$\begin{aligned}& (P_{exch,noeq} - \vec{P}_{exch,noeq,env}) \cdot \delta\vec{X}_{exch,noeq} + \vec{P}_{free} \cdot \delta\vec{X}_{free} \\ & \leq 0\end{aligned}\tag{A.242}$$

und man kann vereinfacht mit folgendem thermodynamischen Potential arbeiten:

*Thermodynamisches Potential, Temperaturgleichgewicht und 1:1-Austausch mit Umgebung:*

$$\begin{aligned}\Phi_{TD} &= U \left[ \vec{P}_{exch,eq} \right] - \vec{P}_{exch,env,noeq} \cdot \vec{X}_{exch,noeq} \\ &= U - \vec{P}_{exch,eq} \vec{X}_{exch,eq} - \vec{P}_{exch,env,noeq} \cdot \vec{X}_{exch,noeq}\end{aligned}\tag{A.243}$$

Mit Hilfe der berechneten allgemeinen Formeln, welche Ungleichgewichts - Austauschprozesse mit der Umgebung einschliessen, kann man für den konkret vorliegenden Fall des hysteretischen Ungleichgewichts - Feuchteauschprozesses das thermodynamische Kondensationspotential direkt angeben, vorausgesetzt, man identifiziert korrekt die Variablen  $X_{exch,eq,i}$  und  $X_{exch,noeq,i}$ .

Wie im Haupttext (Abschnitt 2.3.3) beschrieben, ist das System durch folgende extensive Grössen gegeben:

$$\vec{X} = (U, V_{\ell+g+s}, N_{ms}, N_{m\ell}, N_{wl}, N_{wg}, N_a)\tag{A.244}$$

Das Volumen  $V_s$  bleibt bei festem  $N_{ms}$  unverändert. Ausserdem sollen die Bezugsvolumina  $V_{REV,\ell}$  und  $V_{REV,s}$  zusammenfallen. Der letzteren Annahme entspricht:

$$N_{m\ell} = N_{ms} \equiv N_m\tag{A.245}$$



Somit erhält man also den Vektor

$$\vec{X} = (U, V_{\ell+g}, N_m, N_{w\ell}, N_{wg}, N_a) \quad (\text{A.246})$$

Man identifiziert nun zunächst wie folgt. Der freie Systemparameter, welcher sich zum Gleichgewicht orientieren soll, ist die Kondensatmenge:

$$\vec{X}_{free} = N_{w\ell} \quad (\text{A.247})$$

Die übrigen Parameter sind die Erhaltungsgrößen. Damit jedoch das System bei festen  $X_{fix}$  (und variablen  $X_{free}$ ) abgeschlossen ist, muss die Dampfteilchenzahl  $N_{wg}$  durch die Gesamtteilchenzahl  $N_{w(\ell+g)} = N_w$  ersetzt werden. Somit also

$$\vec{X}_{fix} = (U, V_{\ell+g}, N_m, N_w, N_a) \quad (\text{A.248})$$

Der gesamte Vektor  $X$ , in welchem die Systembeschreibung erfolgt, wird demnach durch folgenden Satz von Zustandsgrößen gegeben:

$$\tilde{\vec{X}} = (\vec{X}_{fix}, \vec{X}_{free}) = (U, V_{\ell+g}, N_m, N_w, N_a, N_{w\ell}) \quad (\text{A.249})$$

Für diesen Vektor wurde eine Variablenersetzung durchgeführt, mit entsprechender Veränderung auch in den korrespondierenden intensiven Größen:

$$\begin{aligned} \vec{X} = (N_{wg}, N_{w\ell}, \dots) &\leftrightarrow \tilde{\vec{X}} = (N_w, N_{w\ell}, \dots) \\ \vec{P} = (\mu_{wg}, \mu_{w\ell}, \dots) &\leftrightarrow \tilde{\vec{P}} = (\tilde{\mu}_w, \tilde{\mu}_{w\ell}, \dots) \end{aligned} \quad (\text{A.250})$$

Die nicht angegebenen Größen bleiben jeweils unverändert.

Für einen festen betrachteten Materialbereich, in welchem sich das Kondensat befindet, ist  $N_m$  unveränderlich. Alle übrigen Größen können mit der Umgebung ausgetauscht werden. Somit,

$$\begin{aligned} \vec{X}_{noexch} &= (N_m) \\ \vec{X}_{exch} &= (U, V_{\ell+g}, N_w, N_a) \end{aligned} \quad (\text{A.251})$$

Alle Größen  $X_{exch,i}$  haben einen 1:1-Austausch mit der Umgebung, alle Austauschprozesse sind Gleichgewichtsprozesse. Die Austauschprozesse ergeben sich wie folgt:

$$\delta \vec{X}_{exch} = \begin{pmatrix} \delta U \\ \delta V_{\ell+g} \\ \delta N_w \\ \delta N_a \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \delta U_{env} \\ \delta V_{g,env} \\ \delta N_{wg,env} \\ \delta N_{ag,env} \end{pmatrix} = -\delta \vec{X}_{exch,env} \quad (\text{A.252})$$

Dadurch ergeben sich die folgenden Identitäten / 1:1-Gleichgewichtsbedingungen:

$$\begin{aligned} \vec{X}_{exch} &= \vec{X}_{exch,eq} \\ \tilde{\vec{P}}_{exch} &= \partial U(\vec{X}) / \partial \vec{X}_{exch} = (T, -p_{\ell+g}, \tilde{\mu}_w, \mu_a) \\ &= (T_{env}, -p_{g,env}, \mu_{wg,env}, \mu_{ag,env}) = \tilde{\vec{P}}_{exch,env} \end{aligned} \quad (\text{A.253})$$

Das thermodynamische Potential für den 1:1-Austauschprozess ist unter Verwendung der allgemeinen Formel wie folgt gegeben:

$$\begin{aligned}
 \Phi_{TD} &= U - \vec{P}_{exch,eq} \vec{X}_{exch,eq} - \vec{P}_{exch,env,noeq} \cdot \vec{X}_{exch,noeq} \\
 &= U - TS - \left( -p_{\ell+g} \right) V_{\ell+g} - \tilde{\mu}_w \cdot N_w - \mu_a \cdot N_a \\
 &\quad \left| U = TS + \left( -p_{\ell+g} \right) V_{\ell+g} + \mu_{ms} N_{ms} + \mu_{m\ell} N_{m\ell} + \tilde{\mu}_w N_w + \mu_a N_a + \tilde{\mu}_{w\ell} N_{w\ell} \right. \\
 &\quad \left. = \mu_{ms} N_{ms} + \mu_{m\ell} N_{m\ell} + \tilde{\mu}_{w\ell} \cdot N_{w\ell} \right.
 \end{aligned} \tag{A.254}$$

Schliesslich müssen noch die neuen intensiven Grössen  $\tilde{\mu}_{w\ell}, \tilde{\mu}_w$  welche durch die Koordinatentransformation entstanden sind, durch die alten Grössen  $\mu_{w\ell}, \mu_{wg}$  ersetzt werden. Dies geschieht (wie im vorangegangenen Abschnitt A.1.6.1) durch Differentiation nach Kettenregel. Zuerst das neue chemische Potential der Gesamtteilchenzahl:

$$\begin{aligned}
 \tilde{\mu}_w &= \partial U (N_w, N_{w\ell}, \dots) / \partial N_w \\
 &= \partial U (N_{wg} (N_w, N_{w\ell}), N_{w\ell} (N_w, N_{w\ell})) / \partial N_w \\
 &= \partial U / \partial N_{wg} \cdot \partial N_{wg} / \partial N_w + \partial U / \partial N_{w\ell} \cdot \partial N_{w\ell} / \partial N_w \\
 &\quad \left| \begin{aligned} N_{wg} (N_w, N_{w\ell}) &= N_w - N_{w\ell} \\ N_{w\ell} (N_w, N_{w\ell}) &= N_{w\ell} \end{aligned} \right. \\
 &= \partial U / \partial N_{wg} \cdot 1 + \partial U / \partial N_{w\ell} \cdot 0 \\
 &= \mu_{wg} \cdot 1 + 0 \\
 &= \mu_{wg}
 \end{aligned} \tag{A.255}$$

Dann das neue chemische Potential der Kondensatphase:

$$\begin{aligned}
 \tilde{\mu}_{w\ell} &= \partial U (N_w, N_{w\ell}, \dots) / \partial N_{w\ell} \\
 &= \partial U (N_{wg} (N_w, N_{w\ell}), N_{w\ell} (N_w, N_{w\ell})) / \partial N_{w\ell} \\
 &= \partial U / \partial N_{wg} \cdot \partial N_{wg} / \partial N_{w\ell} + \partial U / \partial N_{w\ell} \cdot \partial N_{w\ell} / \partial N_{w\ell} \\
 &\quad \left| \begin{aligned} N_{wg} (N_w, N_{w\ell}) &= N_w - N_{w\ell} \\ N_{w\ell} (N_w, N_{w\ell}) &= N_{w\ell} \end{aligned} \right. \\
 &= \partial U / \partial N_{wg} \cdot (-1) + \partial U / \partial N_{w\ell} \cdot 1 \\
 &= \mu_{wg} \cdot (-1) + \mu_{w\ell} \cdot 1 \\
 &= \mu_{w\ell} - \mu_{wg}
 \end{aligned} \tag{A.256}$$

Dies in das thermodynamische Kondensationspotential eingesetzt, liefert:

$$\Phi_{TD} = \mu_{ms} N_{ms} + \mu_{m\ell} N_{m\ell} + (\mu_{w\ell} - \mu_{wg}) \cdot N_{w\ell} \tag{A.257}$$

Man erhält also das gleiche Ergebnis, wie in Abschnitt A.1.6.1. QED.

Die allgemeinen Formeln können auch angewendet werden, um das thermodynamische Kondensationspotential für das System, welches nur aus der Kondensatphase besteht, direkt herzuleiten. In diesem Fall gibt es bei der Verdampfung keinen Nichtgleichgewichts-Austausch innerhalb des Systems, sondern es gibt einen Nichtgleichgewichts-Austausch zwischen System und Umgebung.

Man identifiziert die extensiven Zustandsgrößen nun wie folgt:

$$\begin{aligned}
 \vec{X} &= (\vec{X}_{fix}, \vec{X}_{free}) = (U_\ell, V_\ell, N_{m\ell}, N_{w\ell}) \\
 \vec{X}_{free} &= ( ) \\
 \vec{X}_{fix} &= (\vec{X}_{exch}, \vec{X}_{noexch}) = \vec{X} \\
 \vec{X}_{noexch} &= (N_{m\ell}) \\
 \vec{X}_{exch} &= (\vec{X}_{exch,eq}, \vec{X}_{exch,noeq}) = (U_\ell, V_\ell, N_{w\ell}) \\
 \vec{X}_{exch,eq} &= (U_\ell, V_\ell) \\
 \vec{X}_{exch,noeq} &= (N_{w\ell})
 \end{aligned} \tag{A.258}$$

Zusammengefasst, man hat einfach

$$\vec{X} = ( \underbrace{U_\ell, V_\ell}_{X_{exch,eq}}, \underbrace{N_{m\ell}}_{X_{noexch}}, \underbrace{N_{w\ell}}_{X_{exch,noeq}} ) \tag{A.259}$$

Zwei Zustandsgrößen mit Gleichgewichtsaustausch, eine feste Koordinate, welche nicht ausgetauscht wird (Referenzbereich  $N_{m\ell}$ ) und eine Koordinate mit Ungleichgewichtsaustausch (Wassermenge).

Es ergeben sich (da das Volumen der Kondensatphase als unabhängige Zustandsgröße belassen wurde) wieder einfache 1:1-Austauschbeziehungen:

$$\delta \vec{X}_{exch} = \begin{pmatrix} \delta U_\ell \\ \delta V_\ell \\ \delta N_{w\ell} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \delta U_{env} \\ \delta V_{g,env} \\ \delta N_{wg,env} \end{pmatrix} = -\delta \vec{X}_{exch,env} \tag{A.260}$$

Das thermodynamische Potential der Kondensatphase für 1:1 Austausch ist demnach nun

$$\begin{aligned}
 \Phi_{TD,\ell} &= U - \vec{P}_{exch,eq} \vec{X}_{exch,eq} - \vec{P}_{exch,env,noeq} \cdot \vec{X}_{exch,noeq} \\
 &= U - T \cdot S_\ell - (-p_\ell) \cdot V_\ell - \mu_{wg,env} \cdot N_{w\ell}
 \end{aligned} \tag{A.261}$$

Einsetzen der Euler-Gleichung für die Energie liefert:

$$\begin{aligned}
 \Phi_{TD,\ell} &= (T \cdot S_\ell + (-p_\ell) V_\ell + \mu_{m\ell} N_{m\ell} + \mu_{w\ell} N_{w\ell}) \\
 &\quad - T \cdot S_\ell - (-p_\ell) \cdot V_\ell - \mu_{wg,env} \cdot N_{w\ell} \\
 &= \mu_{m\ell} \cdot N_{m\ell} + (\mu_{w\ell} - \mu_{wg,env}) \cdot N_{w\ell}
 \end{aligned} \tag{A.262}$$

Dies ist wiederum in Übereinstimmung mit dem Ergebnis aus Abschnitt A.1.6.1. QED.

### A.1.6.3. Mehrere unabhängige Wassergehalte in der Kondensatphase

Die systematische Herleitung des vorangegangenen Abschnittes A.1.6.2 kann verwendet werden, um auf einfache Weise die Kondensatphase um weitere Zustandsgrößen zu erweitern und daher mit mehreren unabhängigen Domänen zu arbeiten.

Bisher war die sich frei einstellende Ungleichgewichts- (Hysteresis-) Zustandsgröße der Kondensatwassergehalt  $N_{w\ell}$ , welcher je nach Systemdefinition als innerer Freiheitsgrad  $X_{free}$  des Systems

auftauchte (falls das System aus Kondensat- und Gasphase bestand) oder als Erhaltungsgrösse, welche mit der Umgebung über einen Ungleichgewichtsprozess ausgetauscht wurde (falls das System nur aus der Kondensatphase bestand). Im Folgenden wird die letztere Sichtweise beibehalten. Will man dem System zusätzliche innere Freiheitsgrade verleihen (z.B. über nicht im Gleichgewicht befindliche Teilsysteme, oder über zusätzliche Konfigurationsparameter), dann erfordert dies lediglich eine Erweiterung der Anzahl der extensiven Grössen  $X_{free}$ . Man muss nur darauf achten, dass eine Variation  $\delta X_{free}$  dieser Zustandsgrössen die Abgeschlossenheit des Kondensatsystems bei festgehaltenen Zustandsgrössen  $S_\ell, V_\ell, N_{w\ell}, N_{m\ell}$  nicht verletzt, d.h. die folgende Bedingung muss für die zusätzlichen Grössen  $X_{free}$  erfüllt sein:

$$\left. \begin{array}{l} \vec{X}_{fix} = U_\ell, V_\ell, N_{m\ell}, N_{w\ell} = const \\ \delta \vec{X}_{free} < 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \Sigma \text{ closed, } \delta S > 0 \quad (\text{A.263})$$

Im Rahmen der hier getroffenen Modellierung sollen Hysteresis-Effekte, welche nicht allein durch das Verdampfungsungleichgewicht der Kondensatmenge  $N_{w\ell}$  berücksichtigt werden, durch unabhängige Wassergehalte  $N_{w\ell,i}$  in unterschiedlichen Systembereichen („Domänengruppen“) beschrieben werden. Es bietet sich an, die Zustandsgrössen des Gesamtsystems wie folgt zu erweitern:

$$\left( \begin{array}{c} \vec{X}_{fix} \\ \vec{X}_{free} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} N_w, \dots \\ N_{w\ell} \end{array} \right) \rightarrow \left( \begin{array}{c} \vec{X}_{fix} \\ \vec{X}_{free} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} N_w, \dots \\ \{N_{w\ell,i}\} \end{array} \right) \quad (\text{A.264})$$

Das Extremalprinzip muss dann bei konstantem Gesamtwassergehalt  $N_{w\ell}$  untersucht werden. Dazu könnte man die Wassergehalte  $N_{w\ell,i}$  auf  $N_{w\ell}$  normieren.

Betrachtet man nur das System der Kondensatphase und nimmt man an, dass die Domänen alle unabhängig voneinander mit der gasförmigen Umgebung Wasserdampf austauschen („unabhängige Domänen“), so können die Wassergehalte alle unabhängig voneinander an die Umgebung angeschlossen werden. Für jeden Wassergehalt  $N_{w\ell,i}$  ergibt sich ein unabhängiges Verdampfungsungleichgewicht und es gilt:

$$\vec{X}_{exch, noeq} = (\{N_{w\ell,i}\}) \quad (\text{A.265})$$

Das thermodynamische Kondensationspotential erweitert sich dann evidenterweise zu

$$\begin{aligned} \Phi_{TD,\ell} &= U_\ell - TS_\ell - (-p) V_\ell - \sum_i \mu_{wg,env} \cdot N_{w\ell,i} \\ &= \sum_i \left[ \left( \frac{U_{free,\ell}}{N_{w\ell}} - T \cdot \frac{S_\ell}{N_{w\ell}} - (-p) \cdot \frac{V_\ell}{N_{w\ell}} - \mu_{wg,env} \right) \cdot N_{w\ell,i} \right. \\ &\quad \left. + \Delta U_{pores,\ell,i} \right] \\ &= \sum_i \Phi_{TD,\ell,i}(T, p, \mu_{env}, N_{w\ell,i}) \end{aligned} \quad (\text{A.266})$$

Das thermodynamische Kondensationspotential lässt sich somit als Summe von Potentialen  $\Phi_{TD,\ell,i}$  der einzelnen Domänen schreiben. Diese unterscheiden sich nur durch ihre Kondensatmengen  $N_{w\ell,i}$  und durch ihre Porenwechselwirkungsenergien  $\Delta U_{pores,\ell,i}$ . Die Randbedingungen  $T, p, \mu_{env}$  sind für alle unabhängigen Domänen gleich.

### A.1.7. Herleitung von Energie, Entropie und Kondensationspotential im linearen Modell

#### A.1.7.1. Die Wärmekapazität als empirischer Parameter des linearen Modells

Zuerst sollen die druckkonstanten massenspezifischen Wärmekapazitäten  $c_{p,ag}, c_{p,wg}, c_{p,w\ell}$  bezüglich ihrer Eigenschaften genauer analysiert werden. Diese sind natürlich aus der Standardliteratur

der Thermodynamik bekannt, vgl. z.B. Baehr (2002), seien jedoch um der Vollständigkeit der Herleitung willen hier nochmals wiedergegeben.

Die getrennten gasförmigen Untersysteme sind gegeben in der Form

$$\begin{aligned} \Sigma_{wg} (S_{wg}, V_{wg}, N_{wg}) \\ \Sigma_{ag} (S_{ag}, V_{ag}, N_{ag}) \end{aligned} \quad (\text{A.267})$$

Für die Definition der Wärmekapazität wird angenommen, dass diese Systeme mit der Umgebung Volumen und Wärme/Entropie austauschen. Die Definition der Wärmekapazität für die Wasserdampfphase ist dann:

$$c_{p,wg} \equiv \frac{1}{M_{wg}} \cdot \left. \frac{-\delta Q_{env}}{\delta T} \right|_{\delta M_{wg}=\delta p_{wg}=0} \quad (\text{A.268})$$

Dabei bezeichnet der Term  $-\delta Q_{env}$  die Wärmeaufnahme des Systems aus der Umgebung. (Zu der Umgebung zählt in diesem Fall auch die trockene Luft.) Es wird weiterhin angenommen, dass der die Systemänderung reversibel ist, d.h. in dem Systemvolumen bauen sich keine Druck- und Temperaturgradienten auf. Ebenfalls soll der Transportstrom über die Systemgrenze reversibel sein, d.h. es soll keine Druck- bzw. Temperaturdifferenz an der Systemgrenze geben. Summa summarum ist also die irreversible Entropieproduktion Null:

$$dS_{irr,tot} = dS_{irr} + dS_{irr,trans} + dS_{irr,env} = 0 \quad (\text{A.269})$$

Wie in Abschnitt 2.2.2.5 dargelegt wurde, ist dann die Wärmeänderung des Systems mit der negativen Wärmeänderung der Umgebung identisch, d.h.

$$\begin{aligned} dQ &= -dQ_{env} \\ c_{p,wg} &= \frac{1}{M_{wg}} \cdot \left. \frac{\delta Q}{\delta T} \right|_{\delta M_{wg}=\delta p_{wg}=0} \end{aligned} \quad (\text{A.270})$$

Ein analoges Ergebnis erhält man für die volumenkonstante (isochore) Wärmekapazität; sie ist gegeben durch:

$$c_{V,wg} \equiv \frac{1}{M_{wg}} \cdot \left. \frac{-\delta Q_{env}}{\delta T} \right|_{\delta M_{wg}=\delta V_{wg}=0} \stackrel{dS_{irr,tot}=0}{=} \frac{1}{M_{wg}} \cdot \left. \frac{\delta Q}{\delta T} \right|_{\delta M_{wg}=\delta V_{wg}=0} \quad (\text{A.271})$$

Mit diesen Wärmekapazitäten können nun lineare Modelle für Enthalpie und Energie aufgestellt werden. Dazu ist die Wärmeänderung  $\delta Q$  zu berechnen. Diese ergibt sich trivialerweise zu

$$\begin{aligned} \delta U &= \delta Q + (-p_{wg}) \cdot \delta V_{wg} + \mu_{wg} \cdot \cancel{\delta N_{wg}} \\ \Rightarrow \delta Q &= \delta U - (-p_{wg}) \cdot \delta V_{wg} \end{aligned} \quad (\text{A.272})$$

Für die isobare Wärmekapazität erhält man dann

$$\begin{aligned} \delta Q|_{\delta p_{wg}=0} &= \delta U - \delta (-p_{wg} \cdot V_{wg}) \\ &= \delta (U - (-p_{wg}) \cdot V_{wg}) \\ &= \delta H \end{aligned} \quad (\text{A.273})$$

Somit erhält man in der Tat einen Zusammenhang zwischen isobarer Wärmekapazität und Enthalpie:

$$\begin{aligned}
 c_{p,wg} &= \frac{1}{M_{wg}} \cdot \left. \frac{\delta H_{wg}}{\delta T} \right|_{\delta M_{wg} = \delta p_{wg} = 0} \\
 &= \frac{1}{M_{wg}} \cdot \frac{\partial H_{wg}(T, M_{wg}, p_{wg})}{\partial T} \\
 &= \partial \frac{H_{wg}}{M_{wg}}(T, p_{wg}, M_{wg}) / \partial T \\
 &= \partial h_{wg}(T, p_{wg}, M_{wg}) / \partial T \\
 &= \partial h_{wg}(T, p_{wg}) / \partial T
 \end{aligned} \tag{A.274}$$

Für die isochore Wärmekapazität berechnet man analog einen Zusammenhang mit der Energie:

$$\begin{aligned}
 \delta Q|_{\delta V_{wg}=0} &= \delta U - (-p_{wg} \cdot \delta V_{wg}) \\
 &= \delta U
 \end{aligned} \tag{A.275}$$

und demnach

$$\begin{aligned}
 c_{V,wg} &= \frac{1}{M_{wg}} \cdot \left. \frac{\delta U_{wg}}{\delta T} \right|_{\delta M_{wg} = \delta V_{wg} = 0} \\
 &= \frac{1}{M_{wg}} \cdot \frac{\partial U_{wg}(T, M_{wg}, V_{wg})}{\partial T} \\
 &= \partial \frac{U_{wg}}{M_{wg}}(T, V_{wg}, M_{wg}) / \partial T \\
 &= \partial u_{wg}(T, V_{wg}, M_{wg}) / \partial T \\
 |v_{wg} &\equiv V_{wg} / M_{wg} \\
 &= \partial u_{wg}(T, v_{wg}) / \partial T
 \end{aligned} \tag{A.276}$$

Für die Wärmekapazität der trockenen Luft erhält man natürlich mit der gleichen Herleitung:

$$\begin{aligned}
 c_{p,ag} &= \partial h_{ag}(T, p_{ag}) / \partial T \\
 c_{V,ag} &= \partial u_{ag}(T, v_{ag}) / \partial T
 \end{aligned} \tag{A.277}$$

Auch die Kondensatphase kann in genau gleicher Weise behandelt werden. Man erhält

$$\begin{aligned}
 c_{p,w\ell} &= \partial h_{w\ell}(T, p_{w\ell}, N_{w\ell}, N_{m\ell}) / \partial T \\
 c_{V,w\ell} &= \partial u_{w\ell}(T, V_{w\ell}, N_{w\ell}, N_{m\ell}) / \partial T
 \end{aligned} \tag{A.278}$$

In der Zustandsgrösse  $N_{m\ell}$  befindet sich die Festkörperwechselwirkung; unter Verwendung des Feuchtegehaltes

$$m_{w\ell} \equiv M_{w\ell} / M_{m\ell} \tag{A.279}$$

ergibt sich alternativ:

$$\begin{aligned} c_{p,w\ell} &= \partial h_{w\ell}(T, p_{w\ell}, m_{w\ell}) / \partial T \\ c_{V,w\ell} &= \partial u_{w\ell}(T, V_{w\ell}, m_{w\ell}) / \partial T \end{aligned} \quad (\text{A.280})$$

Zwischen massenspezifischer isobarer Wärmekapazität  $c_p$  und isochorer Wärmekapazität  $c_V$  lassen sich wie bekannt einfache Beziehungen ableiten. Für die (ideale) Gasphase ergibt sich:

$$\begin{aligned} c_{p,wg} &= \partial h_{wg}(T, p_{wg}) / \partial T \Big|_{p_{wg}} \\ &\equiv \partial (u_{wg} + p_{wg} \cdot v_{wg}) / \partial T \Big|_{p_{wg}} \\ &= \partial u_{wg}(T, p_{wg}) / \partial T \Big|_{p_{wg}} + \partial (p_{wg} \cdot v_{wg}) / \partial T \Big|_{p_{wg}} \end{aligned} \quad (\text{A.281})$$

$$\left| \begin{aligned} u_{wg}(T, p_{wg}) &= N_{wg} \cdot f/2 \cdot RT / M_{wg} \\ &= f/2 \cdot RT / M_{mol,w} \\ &= u_{wg}(T) \\ p_{wg} \cdot v_{wg} &= N_{wg} \cdot RT / M_{wg} \\ &= RT / M_{mol,w} \end{aligned} \right.$$

$$\begin{aligned} &= du_{wg}(T) / dT + \partial (1 / M_{mol,w} \cdot RT) / \partial T \Big|_{p_{wg}} \\ &= du_{wg}(T) / dT + R / M_{mol,w} \\ &= \partial u_{wg}(T, v_{wg}) / \partial T \Big|_{v_{wg}} + R_w \\ &= c_{V,wg} + R_w \end{aligned}$$

Die isochore und die isobare Wärmekapazität um die Gaskonstante unterscheiden. Analog gilt natürlich für die trockene Luft:

$$c_{p,ag} = c_{V,ag} + R_a \quad (\text{A.282})$$

Die Gaskonstanten sind dabei wie üblich mit Bezug auf die ideale Gaskonstante  $R$  definiert:

$$\begin{aligned} R_w &\equiv \frac{R}{M_{mol,w}} \\ R_a &\equiv \frac{R}{M_{mol,a}} \end{aligned} \quad (\text{A.283})$$

Bei der inkompressiblen Kondensatphase wird angenommen, dass die Kondensatdichte und deren Kehrwert, das massenspezifische Kondensatvolumen, nicht von Druck- oder Temperaturänderungen abhängen:

$$\begin{aligned} \rho_{w\ell}(p_\ell, T) &\approx \rho_{w\ell} \\ v_{w\ell} &= V_{w\ell} / M_{w\ell} = \rho_{w\ell}^{-1} \\ v_{w\ell}(p_\ell, T) &\approx v_{w\ell} \end{aligned} \quad (\text{A.284})$$

Desweiteren soll die spezifische Energie nicht vom Druck abhängen:

$$u_{w\ell}(p_\ell, T) = u_{w\ell}(T) \quad (\text{A.285})$$



Unter diesen Voraussetzungen sind die isobare und die isochore Wärmekapazität identisch, was sich wie folgt zeigen lässt:

$$\begin{aligned}
 c_{p,w\ell} &= \partial h_{\ell}(T, p_{\ell}) / \partial T|_{p_{\ell}} \\
 &\equiv \partial (u_{\ell} - p_{\ell} \cdot v_{\ell}) / \partial T|_{p_{\ell}} \\
 &= \partial u_{\ell}(T, p_{\ell}) / \partial T|_{p_{\ell}} - \partial (p_{\ell} \cdot v_{\ell}) / \partial T|_{p_{\ell}} \\
 &= du_{\ell}(T) / dT - p_{\ell} \cdot \partial v_{\ell}(T, p_{\ell}) / \partial T|_{p_{\ell}} \\
 &= du_{\ell}(T) / dT - p_{\ell} \cdot \partial \rho_{w\ell}^{-1}(T, p_{\ell}) / \partial T|_{p_{\ell}} \\
 &= du_{\ell}(T) / dT \\
 &= du_{\ell}(T, v_{\ell}) / dT|_{v_{\ell}} \\
 &= c_{V,w\ell}
 \end{aligned} \tag{A.286}$$

#### A.1.7.2. Die Verdampfungsenthalpie als empirischer Parameter des linearen Modells

Als eine Schlüsselgrösse für die Parametrisierung des Modells wird die kalorimetrisch messbare Verdampfungs- / Kondensationswärme oder Verdampfungsenthalpie benötigt. Darunter versteht man diejenige Wärme welche bei einem Kondensationsprozess frei wird und an die Umgebung abfließt, bzw. welche bei der Verdampfung aus der Umgebung in das System fließt. Für eine Einzelphase ist dieser Vorgang z.B. in Reif (1985, S.161) dargestellt. Für das hier betrachtete Multiphasensystem stelle man sich ein Experiment zur Bestimmung der Verdampfungswärme vor, wie in der Figur 166 schematisch dargestellt. Ein System, bestehend aus einem Probenkörper, in

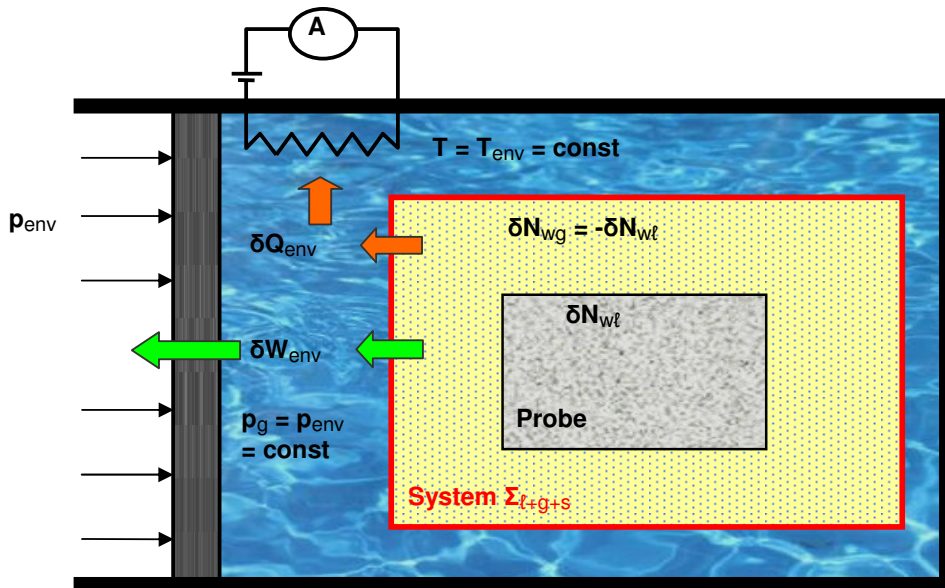


Abbildung 166. Kalorimetrische Messung der Verdampfungswärme von Kondensat in einem porösen Probekörper bei Druck- und Temperatenausgleich (isobar und isotherm)

welchem Feuchtesorption stattfindet und einem kleinen Gasraum darumherum werde isobar und isotherm an ein Umgebungsreservoir angeschlossen. Eine Beschreibung unterschiedlicher technischer Ausführungen befindet sich z.B. in Rouquerol (1999, Kap.3.2.2).

Ändert sich im Probekörper die kondensierte Wassermenge um  $\delta N_{wl}$ , und damit auch die Dampfmenge um  $\delta N_{wg} = -\delta N_{wl}$  in der gasförmigen Umgebung, so kommt es zunächst zu einer Wärmeabgabe  $\delta Q_{env}$  in das Umgebungsreservoir, d.h. in das Wasserbad. Dort kann diese Wärmemenge kalorimetrisch gemessen werden über die Wärmeabgabe bzw. aufnahme eines Heiz- bzw. Kühlkreises, welcher die Temperatur konstant hält. Die ebenfalls an die Umgebung abgegebene Volumenarbeit  $\delta W_{env}$  wird durch das Umgebungsdruckreservoir, in diesem Fall der Atmosphärendruck  $p_{env} = 1 \text{ atm}$  aufgenommen. System und Umgebungsreservoir haben gleichen Druck und gleiche Temperatur, der Austausch mit der Umgebung ist somit reversibel. In der Umgebung sollen ebenfalls nur reversible Prozesse stattfinden. Wie in Abschnitt 2.3.2 ausgeführt wurde, sind dann die entsprechenden irreversiblen Entropieproduktionen Null, d.h.

$$dS_{irr,env} = dS_{irr,trans} = 0 \quad (\text{A.287})$$

und es gibt damit einen eindeutigen Fluss zwischen System und Umgebung, in der Form

$$\begin{aligned} \delta Q_{env} &= \delta Q_{env,extern} = -\delta Q_{extern} \\ \delta W_{env} &= \delta W_{env,extern} = -\delta W_{extern} \end{aligned} \quad (\text{A.288})$$

Dabei bezeichnen  $\delta Q_{env,extern}$ ,  $\delta W_{env,extern}$  die Flüsse von Wärme und Arbeit in die Umgebung, welche mit den Gesamtänderungen  $\delta Q_{env}$ ,  $\delta W_{env}$  in der Umgebung identisch sind. Schliesslich bezeichnen  $\delta Q_{extern}$ ,  $\delta W_{extern}$  die Flüsse von Wärme und Arbeit in das System. Falls im System irreversible Prozesse ablaufen, z.B. eine Nichtgleichgewichtsverdampfung, dann ist die in das System fließende Wärme  $\delta Q_{extern}$  nicht mit der gesamten Wärmeänderung  $\delta Q$  des Systems identisch, sondern es gilt

$$dQ = T \cdot dS_{irr} + dQ_{extern} \quad (\text{A.289})$$

Dies wurde ebenfalls in Abschnitt 2.3.2 ausgeführt.

Ziel ist nun, zu zeigen, dass die von der Umgebung aufgenommene Wärme  $\delta Q_{env}$  mit der Abnahme der Enthalpie  $-\delta H$  des Systems identisch ist:

$$\delta Q_{env} \stackrel{?}{=} -\delta H \quad (\text{A.290})$$

Das feste poröse System  $\Sigma_s (S_s, N_{ms})$  bleibt sowohl bezüglich seiner extensiven als auch seiner intensiven Grössen bei konstanter Temperatur und konstanter Teilchenzahl unverändert und kann vernachlässigt werden:

$$\begin{aligned} \delta T_s &= \delta T = 0; \quad \delta N_{ms} = 0; \quad \delta V_s = 0 \\ \Rightarrow \delta S_s &= 0, \quad \delta p_s = \delta p = 0 \\ \Rightarrow \delta U_s &= \delta H_s = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.291})$$

Die Änderung der Porenwechselwirkungsenergie hat keinen Einfluss, sie war ja per Definitionem der Kondensatphase zugeschlagen worden.

Die zu beweisende Gleichung vereinfacht sich dann zu

$$\delta Q_{env} \stackrel{?}{=} -\delta H_{\ell+g} \quad (\text{A.292})$$

Im Folgenden wird die Funktion  $H_{\ell+g}$  systematisch bestimmt und dann diese Gleichung allgemein bewiesen (sogar für den Fall eines Nichtgleichgewichts - Verdampfungsprozesses.)

Gemäss der Übersicht aus Abschnitt 2.2.2.4 kann man nun nach Einsetzen der Gleichgewichtsbedingungen einen geeigneten Variablensatz für das kombinierte System  $\ell + g$  wählen. Es sollen

alle Gleichgewichte hergestellt werden, mit Ausnahme des Verdampfungsgleichgewichtes. Ferner sollte das Gesamtvolumen  $V_{\ell+g}$  als Zustandsgrösse enthalten sein. Hierzu bietet sich das System (4) aus Abschnitt 2.2.2.4 an. Dieses ist gegeben durch den Satz Zustandsgrössen

$$\vec{X} = (S, V_{\ell+g}, N_{ms}, N_{wl}, N_{ml}, N_{wg}, N_{ag}) \quad (\text{A.293})$$

Die Energieänderung nach dem Hauptsatz ist dann:

$$\begin{aligned} \delta U_{\ell+g} &= (S_{\ell+g}, V_{\ell+g}, N_{wl}, N_{ml}, N_{wg}, N_{ag}) \\ &= T \cdot \delta S_{\ell+g} + (-p_{\ell+g}) \cdot \delta V_{\ell+g} \\ &\quad + \mu_{ms} \cdot \delta N_{ms} + \mu_{wl} \cdot \delta N_{wl} + \mu_{ml} \cdot \delta N_{ml} + \mu_{wg} \cdot \delta N_{wg} + \mu_{ag} \cdot \delta N_{ag} \end{aligned} \quad (\text{A.294})$$

Die intensiven Zustandsgrössen  $T, \mu$  des gekoppelten Systems  $\Sigma_{\ell+g}$  entsprechen den intensiven Zustandsgrössen der getrennten Untersysteme  $\Sigma_{\ell}, \Sigma_g$ , vgl. Abschnitt 2.2.2.4.

Das System  $\Sigma_{\ell+g}$  kann als homogen angesehen werden (s. Abschnitt 2.2.2.3) und die Euler-Gleichung ergibt sich direkt:

$$\begin{aligned} U_{\ell+g} &= (S_{\ell+g}, V_{\ell+g}, N_{wl}, N_{ml}, N_{wg}, N_{ag}) \\ &= T \cdot S_{\ell+g} + (-p_{\ell+g}) \cdot V_{\ell+g} \\ &\quad + \mu_{ms} \cdot N_{ms} + \mu_{wl} \cdot N_{wl} + \mu_{ml} \cdot N_{ml} + \mu_{wg} \cdot N_{wg} + \mu_{ag} \cdot N_{ag} \end{aligned} \quad (\text{A.295})$$

Die Enthalpie, deren Änderung betrachtet werden soll, ist dann die Legendre - Transformierte der Energie bezüglich  $V_{\ell+g}$  bzw. des zugehörigen Druckes  $p_{\ell+g}$ :

$$\begin{aligned} H_{\ell+g} &= U_{\ell+g} - (-p_{\ell+g}) \cdot V_{\ell+g} \\ &= U_{\ell+g} + p_{\ell+g} \cdot V_{\ell+g} \end{aligned} \quad (\text{A.296})$$

mit entsprechendem Hauptsatz

$$\begin{aligned} \delta H_{\ell+g} &= \delta U_{\ell+g} - \delta \left( (-p_{\ell+g}) \cdot V_{\ell+g} \right) \\ &= T \cdot \delta S_{\ell+g} - \delta \left( (-p_{\ell+g}) \cdot V_{\ell+g} \right) \\ &\quad + \mu_{ms} \cdot \delta N_{ms} + \mu_{wl} \cdot \delta N_{wl} + \mu_{ml} \cdot \delta N_{ml} + \mu_{wg} \cdot \delta N_{wg} + \mu_{ag} \cdot \delta N_{ag} \end{aligned} \quad (\text{A.297})$$

Die Energieänderung der Umgebung lässt sich nun wie folgt schreiben:

$$\delta U_{env} = \delta Q_{env} + \delta W_{env} \equiv T_{env} \cdot \delta S_{env} + \delta W_{env} \quad (\text{A.298})$$

Bei der Arbeit  $\delta W_{env}$  der Umgebung kann es sich ausschliesslich um Druckarbeit handeln und man erhält für die Wärmeänderung der Umgebung:

$$\begin{aligned} \delta Q_{env} &= \delta U_{env} - \delta W_{env} \\ &= \delta U_{env} - (-p_{env}) \delta V_{env} \end{aligned} \quad (\text{A.299})$$

Unter Verwendung von Energie- und Volumenerhaltung erhält man nun 1:1- Austauschprozesse zwischen System und Umgebung:

$$\begin{aligned} \delta U_{env} &= -\delta U = -\delta U_{\ell+g} \\ \delta V_{env} &= -\delta V = -\delta V_{\ell+g} \end{aligned} \quad (\text{A.300})$$

mit den zugehörigen einfachen Gleichgewichtsbedingungen

$$\begin{aligned} T &= T_{env} \\ p_{\ell+g} &= p_{env} \end{aligned} \quad (\text{A.301})$$

Hieraus erhält man die gesuchte Zustandsänderung des Systems:

$$\begin{aligned} \delta Q_{env} &= -\delta U + (-p_{\ell+g}) \delta V_{\ell+g} \\ &= -\left(\delta U - (-p_{\ell+g}) \delta V_{\ell+g}\right) \\ &= -\delta H_{\ell+g} \end{aligned} \quad (\text{A.302})$$

Die Wärmeänderung der Umgebung ist also in der Tat die Enthalpieänderung des geeignet definierten Systems. QED.

Bei inkompressiblem Kondensat und fester Teilchenzahlen  $N_{wl}, N_{wg}$  gilt ferner, dass der Gesamtdruck  $p_{\ell+g}$  mit dem Gasdruck  $p_g$  identisch ist. Bei einer Kompression des Gesamtvolumens  $V_{\ell+g}$  wird ja das Kondensatvolumen nicht mit komprimiert:

$$\begin{aligned} -p_{\ell+g} &= \partial U_{\ell+g} / \partial V_{\ell+g} \\ &= \partial U_{\ell} / \partial V_{\ell+g} + \partial U_g / \partial V_{\ell+g} \\ &= 0 + (-p_g) \\ &= -p_g \end{aligned} \quad (\text{A.303})$$

Man erhält also für diesen Fall als äquivalente Definitionen der Verdampfungsenthalpie:

$$\begin{aligned} H_{\ell+g} &= U_{\ell+g} - (-p_{\ell+g}) \cdot V_{\ell+g} \\ &\stackrel{\text{Incompressibility}}{=} U_{\ell+g} - (-p_g) \cdot V_{\ell+g} \end{aligned} \quad (\text{A.304})$$

Die Enthalpieänderung  $\delta H_{\ell+g}$  kann auch direkt ausgerechnet werden. Es ergibt sich folgende Variation für den Verdampfungsprozess:

$$\begin{aligned} N_{m\ell} &= N_{ms}; \quad \delta N_{m\ell} = \delta N_{ms} = 0 \\ \delta N_{ag} &= 0 \\ \delta p_{\ell+g} &= \delta p_{umg} = 0 \\ \delta N_{wg} &= -\delta N_{wl} <> 0 \\ \delta V_{\ell+g} &<> 0 \end{aligned} \quad (\text{A.305})$$

Einsetzen in die Enthalpieänderung liefert:

$$\delta H_{\ell+g} = T \cdot \delta S_{\ell+g} + (\mu_{wl} - \mu_{wg}) \cdot \delta N_{wl} \quad (\text{A.306})$$

Dieses Ergebnis kann auf folgende Weise interpretiert werden: Bei reversibler Verdampfung gilt  $\mu_{wl} = \mu_{wg}$  und die Wärmeänderung  $\delta Q = T \cdot \delta S_{\ell+g}$  des Systems ist mit der Enthalpieänderung  $\delta H_{\ell+g}$  identisch.

Bei einer Nichtgleichgewichtsverdampfung ist die Wärmeänderung  $\delta Q$  des Systems gegeben durch den Wärmezufluss aus der Umgebung zuzüglich der Entropieproduktion innerhalb des Systems:

$$\begin{aligned}\delta Q &= T \cdot \delta S \\ &= \delta Q_{\text{extern}} + T \cdot \delta S_{\text{irr,intern}} \\ &= -\delta Q_{\text{env}} + T \cdot \delta S_{\text{irr,intern}}\end{aligned}\quad (\text{A.307})$$

Stellt man die zuvor hergeleitete Gleichung entsprechend um:

$$\delta Q = T \cdot \delta S_{\ell+g} = \delta H_{\ell+g} - (\mu_{w\ell} - \mu_{wg}) \cdot \delta N_{w\ell} \quad (\text{A.308})$$

so sieht man, dass (wie zuvor bewiesen) die von der Umgebung aufgenommene Wärme der Enthalpieänderung entspricht. Demzufolge muss die irreversible Entropieproduktion innerhalb des Systems von der Nichtgleichgewichts- Verdampfung herrühren, welche durch den zweiten Term gegeben:

$$\begin{aligned}-\delta Q_{\text{env}} &= \delta H_{\ell+g} \\ T \cdot \delta S_{\text{irr,intern}} &= -(\mu_{w\ell} - \mu_{wg}) \cdot \delta N_{w\ell}\end{aligned}\quad (\text{A.309})$$

#### Verdampfung einer freien Flüssigkeit

Es soll nun schliesslich noch der vereinfachte Fall der Verdampfungswärme einer freien Flüssigkeit betrachtet werden, welcher für die Parametrisierung des linearen Modells benötigt wird. Dies ist in Abbildung 167 dargestellt. Die Situation ist bezüglich der Flüsse und Zustandsgrössen exakt

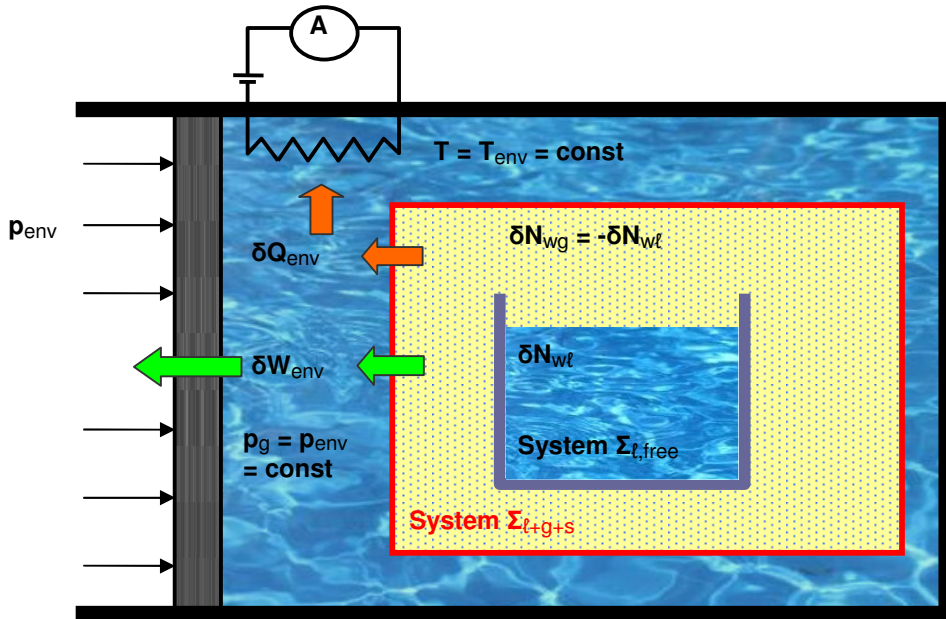


Abbildung 167. Kalorimetrische Messung der Verdampfungswärme einer freien Flüssigkeit bei Druck- und Temperaturngleichgewicht

so ist wie im vorher betrachteten Fall des porösen Mediums, nur wurde der Probenkörper durch ein Schälchen mit Wasser ersetzt.

Es ergibt sich als Vereinfachung:

$$\begin{aligned} N_{ms} &= \delta N_{ms} = 0 \\ V_{ms} &= 0 \\ \rho_\ell &= \rho_{free,\ell} = 1000 \text{ kg/m}^3 \end{aligned} \tag{A.310}$$

sowie vor allem:

$$U_\ell = U_{free,\ell} \tag{A.311}$$

Der Einfluss der Untersystems der festen Phase konnte bereits in der vorangegangenen Berechnung vernachlässigt werden. Die eigentliche Veränderung betrifft lediglich die Energie des Kondensates, welche nun mit der Energie der freien Flüssigkeit identisch ist. Es gibt keine Porenwechselwirkungsenergien. Damit bleiben alle oben genannten Formeln weitgehend unverändert. Die wesentlichen Formeln für die Verdampfungswärme bei der freien Flüssigkeit ergeben sich dann zusammengefasst zu

$$\begin{aligned} \delta H_{free,\ell+g} &= \delta \left( U_{free} + p_{\ell+g} \cdot V_{\ell+g} \right) \\ &= T \cdot \delta S_{\ell+g} + \left( \mu_{free,w\ell} - \mu_{wg} \right) \cdot \delta N_{w\ell} \\ &= \delta Q - \delta Q_{irr,intern} \\ &= \delta Q_{extern} \\ &= -\delta Q_{env} \end{aligned} \tag{A.312}$$

Es wurden lediglich die Energie und die das chemische Potential der Kondensatphase durch die entsprechenden Größen der freien Flüssigkeit ersetzt.

#### *Kontrolle der Berechnung*

Anstelle der aufwendigen Berechnung des konkreten Experimentes kann auch eine alternative, schnellere Berechnung durchgeführt werden, welche jedoch abstrakter ist. Es soll gezeigt werden, dass diese zu einem konsistenten Ergebnis für die Beziehung zwischen Verdampfungswärme und enthalpie führt. Dazu wird als System, nur noch die Kondensatphase angenommen. Statt dem aufwendig konstruierten Umgebungsreservoir, welches für die Wärmemessung benötigt wird, betrachtet man einfach den freien Gasraum als Reservoir, die inerte Festphase kann wiederum vernachlässigt werden. Mit dieser Wahl der Systemgrenzen vereinfacht sich die Situation, wie in der Figur 168 dargestellt. Die zum Kondensatsystem  $\Sigma_\ell$  gehörige Umgebung soll mit  $\Sigma_{g,env}$  bezeichnet werden. Sie enthält die trockene Luft ( $ag$ ) und den Wasserdampf ( $wg$ ). Der Einfluss der festen Phase ( $s$ ) kann bei konstanter Temperatur wie zuvor vernachlässigt werden.

Rechnet man wieder mit Verdampfungshysteresis, dann liegt die Entropieproduktion jetzt an der Grenze zwischen kondensierter und gasförmiger Phase, also zwischen System und Umgebung. Es gibt dann eine reversible Zustandsänderung innerhalb des Systems und einen Nichtgleichgewichts-Austauschprozess mit der Umgebung. Nach der in Abschnitt 2.3.2 eingefügten Nomenklatur ergibt sich für die irreversiblen Entropieproduktionen

$$\begin{aligned} \delta S_{irr,intern} &= 0 \\ \delta S_{irr,trans} &\geq 0 \end{aligned} \tag{A.313}$$

Die von System und Systemgrenze gemeinsam an die Umgebung abgegebene Wärme ist identisch mit der Wärmeänderung der Umgebung  $\delta Q_{env}$ . Dazu wird ein beliebiger Austauschprozess

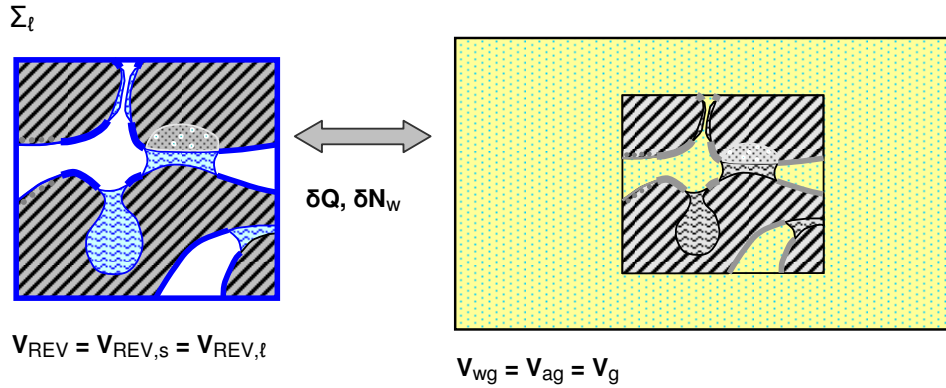


Abbildung 168. Kondensierte Phase als System und Gasphase als Umgebungsreservoir. Die feste Phase ist inert.

betrachtet, welcher mit den Erhaltungsbedingungen des abgeschlossenen Gesamtsystems (System + Umgebung) verträglich ist. Dann ist die Energieänderung des Systems:

$$\begin{aligned}
 \Sigma_l(S, N_{wl}, N_{ml}) \\
 \delta U_l &= \delta Q_l + \delta W_l \\
 &= \delta Q_l + \mu_{wl}' \cdot \delta N_{wl} + \mu_{ml} \cdot \delta N_{ml} \\
 &= \delta Q_l + \mu_{wl}' \cdot \delta N_{wl}
 \end{aligned} \tag{A.314}$$

und die Energieänderung der Umgebung:

$$\begin{aligned}
 \Sigma_{g,env}(S_{g,env}, N_{wg,env}, N_{ag,env}, V_{g,env}) \\
 \delta U_{g,env} &= \delta Q_{g,env} + \delta W_{g,env} \\
 &= \delta Q_{g,env} + \mu_{wg,env} \cdot \delta N_{wg,env} + \mu_{ag,env} \cdot \delta N_{ag,env} \\
 &\quad - p_{g,env} \cdot \delta V_{g,env} \\
 &= \delta Q_{g,env} - \mu_{wg,env} \cdot \delta N_{wl} + p_{g,env} \cdot \delta V_l
 \end{aligned} \tag{A.315}$$

Gleichsetzen aufgrund der Energieerhaltung ergibt:

$$\begin{aligned}
 \delta U_{g,env} &= -\delta U_l \\
 \Rightarrow \delta Q_{g,env} &= \delta U_{g,env} + \mu_{wg,env} \cdot \delta N_{wl} - p_{g,env} \cdot \delta V_l \\
 &= -\delta U_l + \mu_{wg,env} \cdot \delta N_{wl} - p_{g,env} \cdot \delta V_l \\
 &= -\delta(U_l + p_{g,env} \cdot V_l) + \mu_{wg,env} \cdot \delta N_{wl} \\
 &= -\delta H_l + \mu_{wg,env} \cdot \delta N_{wl}
 \end{aligned} \tag{A.316}$$

Man sieht, dass auch in diesem Fall eine Gleichung vom Typ  $\delta Q_{env} = -\delta H$  resultiert, allerdings mit einem Zusatzterm, welcher daher kommt, dass die verdampften Teilchen  $\delta N_{wg,env} = -\delta N_{wl}$  das System verlassen. Aus dieser Berechnung ergibt sich also die wichtige Einsicht, dass nur dann die Enthalpieänderung des Systems mit der Wärmeänderung der Umgebung identisch ist, wenn die Systemgrenzen so gewählt sind, dass keine Teilchen das System verlassen.

Es soll nun validiert werden, ob die beiden Herleitungen der Wärmeabgaben an die Umgebung zu einem konsistenten Ergebnis geführt haben. Die neu berechnete Wärmeänderung  $\delta Q_{g,env}$  der



neuen Umgebung  $\Sigma_{g,env}$  und die vorher berechnete Wärmeänderung  $\delta Q_{env}$  der zuvor betrachteten Umgebung  $\Sigma_{env}$  unterscheiden sich nur aufgrund der unterschiedlich gewählten Systemgrenzen: Da das neue System nur aus der Kondensatphase besteht, enthält dessen Umgebung zusätzlich den gasförmigen Anteil  $\Sigma_g$  des alten Systems. (der Anteil der Festphase wird wieder vernachlässigt.) Man erhält die folgenden Beziehungen zwischen altem und neuem Umgebungssystem:

$$\begin{aligned}\Sigma_{g,env} &= \Sigma_{env} + \Sigma_g \\ \delta Q_{g,env} &= \delta Q_{env} + \delta Q_g\end{aligned}\tag{A.317}$$

Addiert man zu der Wärmeänderung der vorher betrachteten Umgebung die Wärmeänderung der gasförmigen Umgebung, so muss sich die Wärmeänderung der neuen Umgebung ergeben. Die Wärmeänderung der alten Umgebung war:

$$\begin{aligned}\delta Q_{env} &= -\delta H_{\ell+g} \\ &= -\left(T \cdot \delta S_{\ell+g} + (\mu_{wl} - \mu_{wg}) \cdot \delta N_{wl}\right) \\ &= -\delta Q_{\ell} - \delta Q_g - (\mu_{wl} - \mu_{wg}) \cdot \delta N_{wl}\end{aligned}\tag{A.318}$$

Daraus berechnet man die Wärmeänderung für das neue System:

$$\begin{aligned}\delta Q_{g,env} &= \delta Q_{env} + \delta Q_g \\ &= -\delta Q_{\ell} - \delta Q_g - (\mu_{wl} - \mu_{wg}) \cdot \delta N_{wl} + \delta Q_g \\ &= -\delta Q_{\ell} + (\mu_{wg} - \mu_{wl}) \cdot \delta N_{wl} \\ &\quad \left| \begin{aligned} \delta U_{\ell} &= \delta Q_{\ell} + (-p_{\ell} \cdot \delta V_{\ell}) + \mu_{wl} \cdot \delta N_{wl} + \cancel{\mu_{ml} \cdot \delta N_{ml}} \\ -\delta Q_{\ell} &= -\delta U_{\ell} + (-p_{\ell} \cdot \delta V_{\ell}) + \mu_{wl} \cdot \delta N_{wl} \\ &= -\delta U_{\ell} + (-p_{\ell} \cdot \delta V_{\ell}) + \mu_{wl} \cdot \delta N_{wl} + (\mu_{wg} - \mu_{wl}) \cdot \delta N_{wl} \\ &= -\delta U_{\ell} + \mu_{wg} \cdot \delta N_{wl} - p_g \cdot \delta V_{\ell} \end{aligned} \right. \\ &\quad \left| \begin{aligned} p_{\ell} &= p_g = \text{const} \\ &= -\delta (U_{\ell} + p_{\ell} \cdot V_{\ell}) + \mu_{wg} \cdot \delta N_{wl} \\ &= -\delta H_{\ell} + \mu_{wg} \cdot \delta N_{wl} \end{aligned} \right.\end{aligned}\tag{A.319}$$

Dies ist identisch mit der zuvor hergeleiteten Gleichung. QED.

Bezug zur Verdampfungswärme

Der Parameter der Verdampfungswärme ist definiert als

$$r_w \equiv h_{wg} - h_{wl}\tag{A.320}$$

also als Differenz der massenspezifischen gasförmigen und flüssigen Enthalpie des Wassers, wobei die massenspezifischen Enthalpien  $h_{i\alpha}$  wie folgt definiert sind:

$$h_{i\alpha} = \left(u_{i\alpha} + M_{i\alpha}^{-1} - (-p_{i\alpha}) \cdot V_{\alpha}\right); \quad i\alpha = \{wg, ag, wl\}\tag{A.321}$$

Behauptung: Der Parameter  $r_w$  beschreibt tatsächlich die Verdampfung, und zwar in der Form

$$-\delta Q_{env} = \delta H_{\ell+g} = \delta M_{wg} \cdot r_w\tag{A.322}$$

für einen Verdampfungsprozess bei konstantem Druck  $p_\ell = p_g$  und bei konstanter Temperatur. Wie sich zeigen wird, gilt dies jedoch nur bei der Verdampfung einer freien Flüssigkeit, nicht jedoch bei einer Verdampfung innerhalb des porösen Mediums.<sup>150</sup>

Beweis. Bei einem Druckgleichgewicht

$$p_{wg} + p_{ag} = p_g = p_\ell = p_{\ell+g} \quad (\text{A.323})$$

ergibt sich aus der Extensivität der Energie

$$U_{\ell+g} = M_{wg} \cdot u_{wg} + M_{ag} \cdot u_{ag} + M \cdot u_\ell \quad (\text{A.324})$$

die Extensivität der Enthalpie:

$$\begin{aligned} H_{\ell+g} &\equiv U_{\ell+g} - (-p_{\ell+g}) \cdot V_{\ell+g} \\ &= M_{wg} \cdot u_{wg} + M_{ag} \cdot u_{ag} + M \cdot u_\ell - (-p_{wg+ag}) \cdot V_g - (-p_\ell) \cdot V_\ell \\ &= M_{wg} \cdot u_{wg} - (-p_{wg}) \cdot V_g + M_{ag} \cdot u_{ag} - (-p_{ag}) \cdot V_{ag} \\ &\quad + M_{w\ell} \cdot u_{w\ell} - (-p_\ell) \cdot V_\ell \\ &= M_{wg} \cdot h_{wg} + M_{ag} \cdot h_{ag} + M_{w\ell} \cdot h_{w\ell} \end{aligned} \quad (\text{A.325})$$

und die Änderung beim Verdampfungsprozess wird

$$\begin{aligned} \delta H_{\ell+g} &= \delta (M_{wg} \cdot h_{wg} + M_{ag} \cdot h_{ag} + M_{w\ell} \cdot h_{w\ell}) \\ &= \delta M_{wg} \cdot h_{wg} + M_{wg} \cdot \delta h_{wg} + \delta M_{ag} \cdot h_{ag} + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.326})$$

Für einen Verdampfungsprozess bei festem Druck  $p_g$  und fester Temperatur  $T$  sind die spezifischen Enthalpien  $h_{i\alpha}$  konstant. Dies lässt sich wie folgt zeigen. Für die Enthalpie des Wasserdampfes (ideales Gas) gilt:

$$\begin{aligned} h_{wg} &= \left( u_{wg} + M_{wg}^{-1} \cdot p_{wg} \cdot V_{wg} \right) \\ &= c_{V,wg} \cdot (T - T_0) + u(T_0) + M_{wg}^{-1} \cdot N_{wg} \cdot R \cdot T \\ &= c_{V,wg} \cdot (T - T_0) + u(T_0) + R_w \cdot T \end{aligned} \quad (\text{A.327})$$

Wie man sieht, hängt dieser Ausdruck nur von  $T$  ab und nicht von dem möglicherweise veränderlichen Dampfdruck  $p_{wg}$ . Analoges gilt für die Enthalpie  $h_{ag}$  der trockenen Luft. Für die Enthalpie der inkompressiblen Flüssigphase gilt

$$\begin{aligned} h_{w\ell} &\equiv u_{free,w\ell} - M_{w\ell}^{-1} \cdot p_\ell \cdot V_\ell \\ &= c_p (T - T_0) + u_{w\ell}(T_0) + \Delta u_{pores,w\ell}(m_{w\ell}, T) - p_\ell \cdot \rho_{w\ell}^{-1} \\ &= h_{w\ell}(T, p_\ell, m_{w\ell}) \end{aligned} \quad (\text{A.328})$$

Die Enthalpie hängt demnach von Temperatur und Druck, sowie (aufgrund der Porenwechselwirkungsenergie  $\Delta u_{pores,w\ell}$ ) auch vom Feuchtegehalt  $m_{w\ell} = M_{w\ell} / M_{m\ell}$  (oder einer ähnlichen Grösse)

<sup>150</sup> Der allgemeine Grund dafür ist, dass man die Verdampfungswärme durch konstante spezifische Enthalpien  $h_{w\ell} = H_{w\ell} / M_{w\ell}$  und  $h_{wg} = H_{wg} / M_{wg}$  beschreiben können muss. „Konstant“ bedeutet, dass diese Grössen nicht von der Feuchtemenge  $M_{w\ell}$  abhängen dürfen. Die Porenwechselwirkungsenergie hängt jedoch von der Feuchtemenge  $M_{w\ell}$  ab. Die Wasserteilchen sind in diesem Fall nicht Bestandteil eines Ensembles identischer Teilchen.

ab. Für den Verdampfungsprozess ergibt sich als Änderung der Enthalpie der Flüssigphase:

$$\begin{aligned} p_\ell &= p_g = \text{const}; \quad T = \text{const} \\ \Rightarrow \delta h_{w\ell} &= \partial h_{w\ell}(T, p_\ell, m_{w\ell}) / \partial m_{w\ell} \cdot \delta m_{w\ell} \\ &= \partial \Delta u_{\text{pores}, w\ell} / \partial m_{w\ell} \cdot \delta m_{w\ell} \end{aligned} \quad (\text{A.329})$$

Betrachtet man nur den Fall der freien Flüssigkeit, so gilt

$$\delta h_{\text{free}, w\ell} = 0 \quad (\text{A.330})$$

Für ein Verdampfungssystem mit *freier* Flüssigphase ergibt sich also in der Tat

$$\begin{aligned} \delta h_{\text{free}, i\alpha} &= 0; \quad i\alpha \in \{wg, ag, w\ell\} \\ \delta M_{wg} &= -\delta M_{w\ell}; \quad \delta M_{ag} = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.331})$$

und somit, wie eingangs behauptet:

$$\delta H_{\text{free}, \ell+g} = M_{wg} \cdot (h_{wg} - h_{\text{free}, w\ell}) = M_{wg} \cdot r_{\text{free}, w} \quad (\text{A.332})$$

### A.1.7.3. Energie und Entropie (ohne Nullpunkt) nach dem linearen Modell

Es sollen nun Energie und Entropie der freien Flüssigphase und der Gasphase nach dem linearen Modell unter Annahme konstanter Wärmekapazitäten berechnet werden.

Zuerst wird die Energie der Kondensatphase berechnet. Die Extensiven Zustandsgrößen für die Energie der Kondensatphase sind bei der inkompressiblen freien Flüssigkeit alleine durch die Entropie und die Wasserteilchenzahl gegeben:

$$U_{\ell, \text{free}} = U_{\ell, \text{free}}(S_\ell, \cancel{V_\ell}, N_{w\ell}, \cancel{N_{m\ell}}) \quad (\text{A.333})$$

Die für die Porenwechselwirkung benötigte Teilchenzahl der Festphase  $N_{m\ell}$  entfällt bei der freien Flüssigkeit; bei konstanter Dichte entfällt auch das Volumen  $V_\ell$ .

Die Verwendung der Homogenitätseigenschaft (vgl. Abschnitt 2.2.2.3) in der Form

$$U(\alpha \cdot \vec{X}) = \alpha \cdot U(\vec{X}); \quad \alpha = 1/M_{w\ell} = 1/(M_{\text{mol}, w} \cdot N_{w\ell}) \quad (\text{A.334})$$

führt zu der massenspezifischen Formulierung für die Energie der Kondensatphase:

$$U_{\ell, \text{free}}(S_\ell, N_{w\ell}) = N_{w\ell} \cdot M_{\text{mol}, w} \cdot u_{\ell, \text{free}}(S_\ell) \quad (\text{A.335})$$

In den folgenden Berechnungen zur freien Flüssigkeit wird innerhalb dieses Abschnittes der Index „free“ zur Vereinfachung der Schreibweise weggelassen. Er wird erst in der Ergebniszusammenstellung (Abschnitt 2.4.3) wieder eingeführt.

Hängt die spezifische Energie nur noch von einer intensiven Zustandsgröße ab, so kann man diese auch durch eine andere ersetzen, z.B. durch die Temperatur. Durch Integration erhält man unter Verwendung der in Abschnitt A.1.7.1 hergeleiteten Wärmekapazitäten:

$$\begin{aligned} u_\ell(T) &= \int_{T_0}^T \frac{du_\ell(T')}{dT'} dT' + u_\ell(T_0) \\ &= \int_{T_0}^T c_{V, \ell}(T') \cdot dT' + u_\ell(T_0) \end{aligned} \quad (\text{A.336})$$

und schliesslich bei näherungsweise konstanten Wärmekapazitäten:

$$\begin{aligned} u_\ell(T) &= u_\ell(T_0) + c_{V,\ell} \cdot (T - T_0) \\ &= u_\ell(T_0) + c_{p,\ell} \cdot (T - T_0) \end{aligned} \quad (\text{A.337})$$

Da die experimentell gemessene Grösse stets  $c_{p,\ell}$  ist, wird diese nachfolgend verwendet. Für die Entropie kann ebenfalls unter Verwendung der Homogenitätseigenschaft die Teilchenzahl eliminiert und dann das geeignete Differential bestimmt werden:

$$\begin{aligned} S_\ell(N_{w\ell}, T) &= M_{w\ell} \cdot s_\ell(T) \\ dS_\ell &= 1/T \cdot dU_\ell - \mu_{w\ell}'/T \cdot dN_{w\ell} \\ dN_{w\ell} &= 0 \\ \Rightarrow dS_\ell &= \frac{1}{T} \cdot dU_\ell \\ ds_\ell &= \frac{1}{T} \cdot du_\ell = \frac{1}{T} \cdot d(c_{p,\ell} \cdot (T - T_0) + u_0) = \frac{c_{p,\ell}}{T} \cdot dT \end{aligned} \quad (\text{A.338})$$

Durch Integration ergibt sich als Ergebnis für die Entropie:

$$\begin{aligned} s_\ell(T) &= c_{p,\ell} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + s_{w\ell,0}(T_0) \\ S_\ell(T, N_{w\ell}) &= M_{w\ell} \cdot c_{p,\ell} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + S_{w\ell,0}(T_0, N_{w\ell}) \end{aligned} \quad (\text{A.339})$$

Für die (ideale) Gasphase sollen nun ebenfalls Energie und Entropie in Abhängigkeit von den Wärmekapazitäten berechnet werden. Dampf- und Luftsystem können wie in Abschnitt 2.2.2.1 bereits diskutiert, getrennt behandelt und dann addiert werden, sofern sich alle Zustandsgrössen nur auf die Teilsysteme beziehen. Es können wiederum die in Abschnitt A.1.7.1 hergeleiteten Wärmekapazitäten verwendet werden. Im Unterschied zu der inkompressiblen Flüssigphase verbleibt in der Gasphase das Volumen (oder der Druck) als unabhängige Zustandsgrösse. Aufgrund der idealen Gasgesetze ist jedoch nur die Entropie vom Druck abhängig, die Energie nicht.

Man erhält für die Energie des Dampfes:

$$\begin{aligned} u_{wg}(T, p_{wg}) &= u_{wg}(T) = \underbrace{(c_{p,wg} - R_w)}_{c_{V,wg}} \cdot (T - T_0) + u_{0,wg}(T_0) \\ U_{wg}(T, p_{wg}, N_{wg}) &= \underbrace{N_{wg} \cdot M_{mol,w}}_{M_{wg}} \cdot \left[ (c_{p,wg} - R_w) \cdot (T - T_0) + u_{0,wg}(T_0) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.340})$$

und für die trockene Luft analog:

$$\begin{aligned} u_{ag}(T, p_{ag}) &= u_{ag}(T) = \underbrace{(c_{p,ag} - R_a)}_{c_{V,ag}} \cdot (T - T_0) + u_{0,ag}(T_0) \\ U_{ag}(T, p_{ag}, N_{ag}) &= \underbrace{N_{ag} \cdot M_{mol,a}}_{M_{ag}} \cdot \left[ (c_{p,ag} - R_a) \cdot (T - T_0) + u_{0,ag}(T_0) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.341})$$

Die Entropie wird wie folgt berechnet. Aus dem Differential:

$$\begin{aligned}
 TdS_{wg} &= dU_{wg} - (-p_{wg})dV_g - \underbrace{\mu_{wg}}_{=0}dN_{wg} \\
 &= M_{wg} \cdot c_{V,wg} \cdot dT + p_{wg}dV_g \\
 &= M_{wg} \cdot (c_{p,wg} - R_w) \cdot dT + \frac{N_{wg} \cdot R \cdot T}{V_g}dV_g \\
 &= M_{wg} \cdot (c_{p,wg} - R_w) \cdot dT + \frac{M_{wg} \cdot R_w \cdot T}{V_g}dV_g \\
 dS_{wg} &= M_{wg} \cdot (c_{p,wg} - R_w) \cdot \frac{dT}{T} + M_{wg} \cdot R_w \cdot \frac{dV_g}{V_g}
 \end{aligned} \tag{A.342}$$

ergibt sich nach Integration für den Wasserdampf (bei fester Teilchenzahl bzw. -masse):

$$\begin{aligned}
 S_{wg} &= M_{wg} \cdot (c_{p,wg} - R_w) \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + M_{wg} \cdot R_w \cdot \ln\left(\frac{V_g}{V_{g,0}}\right) \\
 &\quad + S_{wg,0}(N_{wg}, T_0, V_{g,0}) \\
 s_{wg} &= (c_{p,wg} - R_w) \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + R_w \cdot \ln\left(\frac{v_{wg}}{v_{wg,0}}\right) + s_{wg,0}(T_0, v_{wg,0})
 \end{aligned} \tag{A.343}$$

und analog für die trockene Luft:

$$\begin{aligned}
 S_{ag} &= M_{ag} \cdot (c_{p,ag} - R_a) \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + M_{ag} \cdot R_a \cdot \ln\left(\frac{V_g}{V_{g,0}}\right) \\
 &\quad + S_{ag,0}(N_{ag}, T_0, V_{g,0}) \\
 s_{ag} &= (c_{p,ag} - R_a) \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + R_a \cdot \ln\left(\frac{v_{ag}}{v_{ag,0}}\right) + s_{ag,0}(T_0, v_{ag,0})
 \end{aligned} \tag{A.344}$$

Bei der spezifischen Entropie kann man die die massenspezifischen Gasvolumina  $v_{wg}$ ,  $v_{ag}$  mittels der idealen Gasgleichung wie folgt durch den Dampfdruck ersetzen:

$$\begin{aligned}
 p_i \cdot V_i &= M_i \cdot R_i \cdot T; \quad i = ag, wg \\
 \Rightarrow v_{wg} &= R_w \cdot T / p_{wg} \\
 v_{ag} &= R_a \cdot T / p_{ag}
 \end{aligned} \tag{A.345}$$

Dies ist sinnvoll, da ja alle physikalischen Betrachtungen später bei einer gegebenen Temperatur und einer gegebenen relativen Feuchte  $\Phi = p_{wg} / p_{wg,sat}$  durchgeführt werden. Die spezifischen

Entropien sind dann in veränderter Variablenabhängigkeit:

$$\begin{aligned}
 s_{wg}(T, p_{wg}) &= (c_{p,wg} - R_w) \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + R_w \cdot \ln\left(\frac{R_w \cdot T / p_{wg}}{R_w \cdot T_0 / p_{wg,0}}\right) \\
 &\quad + s_{wg}(T_0, p_{wg,0}) \\
 &= (c_{p,wg} - R_w) \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + R_w \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0} \cdot \frac{p_{wg,0}}{p_{wg}}\right) \\
 &\quad + s_{wg}(T_0, p_{wg,0}) \\
 &= (c_{p,wg} - R_w) \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + R_w \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \\
 &\quad + R_w \cdot \ln\left(\frac{p_{wg,0}}{p_{wg}}\right) + s_{wg}(T_0, p_{wg,0}) \\
 &= c_{p,wg} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - R_w \cdot \ln\left(\frac{p_{wg}}{p_{wg,0}}\right) + s_{wg}(T_0, p_{wg,0})
 \end{aligned} \tag{A.346}$$

Für trockene Luft analog:

$$s_{ag}(T, p_{ag}) = c_{p,ag} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - R_a \cdot \ln\left(\frac{p_{ag}}{p_{ag,0}}\right) + s_{ag}(T_0, p_{ag,0}) \tag{A.347}$$

Es verbleibt noch, in den angegebenen Ausdrücken für die Energie und Entropie die richtigen Nullpunkte  $s_0, u_0$  anzugeben.

#### A.1.7.4. Grundlagen zu Nullpunktenergie und -entropie

Im vorangegangenen Abschnitt wurden Energie und Enthalpie bis auf die Nullpunktenergien  $u_{ag,0}, u_{wg,0}, u_{\ell,0}$  und -enthalpien  $s_{ag,0}, s_{wg,0}, s_{\ell,0}$  am Referenzpunkt  $(T_0, p_{g,0}, p_{wg,sat})$  berechnet.

In diesem Abschnitt wird die folgende Behauptung aufgestellt und bewiesen: Es sind unabhängige Verschiebungen der Nullpunkte von Energie  $U_j$  und Entropie  $S_j$  einer gegebenen Teilchenart  $j$  (im hier vorliegenden Fall Wasserteilchen  $w$ , Luftteilchen  $a$  oder feste Teilchen  $m$ ) bei ansonsten unveränderten extensiven Koordinaten  $X$  möglich. Die einzige sich dabei verändernde intensive Zustandsgrösse ist das chemische Potential  $\mu_j$ . Die entsprechende Transformation lautet wie folgt:

$$\left. \begin{aligned}
 U_{0j} &= M_j \cdot u_{0j} \rightarrow U_{0j}' \\
 &= M_j \cdot (u_{0j} - \Delta u_{0j}) \\
 S_{0j} &= M_j \cdot s_{0j} \rightarrow S_{0j}' \\
 &= M_j \cdot (s_{0j} - \Delta s_{0j}) \\
 \{X_i \neq U_{0j}, S_{0j}\} &\rightarrow \{X_i\}
 \end{aligned} \right\} \rightarrow \begin{cases} \mu_j \rightarrow \mu_j - M_{mol,j} \Delta u_{0j} \\ \quad - T \cdot M_{mol,j} \Delta s_{0j} \\ \{P_i \neq \mu_j\} \rightarrow \{P_i' = P_i\} \end{cases} \tag{A.348}$$

Die transformierte Beschreibung lässt das dynamische Verhalten des Systems unberührt, wenn im zeitlichen Verlauf die massenspezifischen Energieoffsets  $\Delta u_{0j}$  und Entropieoffset  $\Delta s_{0j}$  der Teilchenarten konstant bleiben.

Dies bedeutet im konkreten Fall, dass die einzigen aus Messwerten bzw. physikalischen Systemannahmen (z.B. dem Van-der-Waals-Modell) zu bestimmenden Grössen die Energiedifferenzen

$u_{wg,0} - u_{w\ell,0}$  und Entropie- bzw. Wärmedifferenzen  $s_{wg,0} - s_{w\ell,0}$  sind. Die anderen Nullpunkte lassen sich frei wählen - am besten so, dass die Formelausdrücke recht einfach werden.

Die aufgestellten Behauptungen sollen im Rest dieses Abschnitts bewiesen werden.

*Behauptung (1): Ein konstanter Energie-Offset kann frei gewählt werden.*

Für ein mikrokinetisches System (z.B. ein System von Teilchen mit den üblichen Newton'schen Bewegungsgleichungen, den Ortskoordinaten  $q_i$ , den Impulsen  $p_i$  und einem die Wechselwirkungskräfte beschreibenden Hamilton-Energieoperator  $H$  mit den bekannten Differentialgleichungen

$$\begin{aligned}\dot{q}_i &= \partial H(\vec{q}, \vec{p}) / \partial p_i \\ \dot{p}_i &= -\partial H(\vec{q}, \vec{p}) / \partial q_i\end{aligned}\tag{A.349}$$

ändert sich das kinetische Verhalten  $\vec{q}(t)$ ,  $\vec{p}(t)$  nicht, wenn man zu jedem Teilchen bzw. jedem Teilchen bzw. jeder Teilchenart eine vom Systemzustand  $\vec{q}$ ,  $\vec{p}$  unabhängige konstante Offsetenergie  $H_0$  addiert:

$$\begin{aligned}\partial H(\vec{q}, \vec{p}) / \partial p_i &= \partial (H(\vec{q}, \vec{p}) + H_0) / \partial p_i \\ -\partial H(\vec{q}, \vec{p}) / \partial q_i &= -\partial (H(\vec{q}, \vec{p}) + H_0) / \partial q_i\end{aligned}\tag{A.350}$$

Eine ähnliche Überlegung lässt sich für die sog. „Wellenfunktionen“ in der Quantenmechanik anstellen. Der Systemzustand wird dort durch eine Wellenfunktion  $\psi(x, t)$  beschrieben, welche der sogenannten Schrödinger - Gleichung genügt:

$$-i \cdot h / 2\pi \cdot \partial / \partial t \psi(x, t) = \tilde{H}(x) \bullet \psi(x, t)\tag{A.351}$$

$H$  ist jetzt ein Energieoperator, der auf die transformierte Wellenfunktion wirkt, ähnlich wie die Zeitableitung  $\partial / \partial t$ . Der Parameter  $h$  ist das sogenannte Planck'sche Wirkungsquantum. Eine Verschiebung des Energieoperators um eine Konstante  $H_0$  führt zu einer transformierten Wellenfunktion:

$$\begin{aligned}\tilde{H} &\rightarrow \tilde{H} + H_0 \\ \psi(x, t) &\rightarrow \psi'(x, t) = e^{iH_0 t} \psi(x)\end{aligned}\tag{A.352}$$

In der Tat lässt sich zeigen, dass die Schrödinger - Gleichung des transformierten Systems

$$-i \cdot h / 2\pi \cdot \partial / \partial t \psi'(x, t) = (\tilde{H}(x) + H_0) \bullet \psi'(x)\tag{A.353}$$

zu der ursprünglichen Schrödinger - Gleichung äquivalent ist.

Der Exponentialfaktor  $\exp(-i H_0 T)$  in der transformierten Wellenfunktion  $\psi'$  beeinflusst (wie man in der Quantenmechanik zeigen kann) die Erwartungswerte von Ort und Impuls der Teilchen sowie von anderen physikalischen Grössen nicht. Somit beschreiben die Wellenfunktionen  $\psi$  und  $\psi'$  das gleiche physikalische System. (Eine ähnliche Argumentation ist auch für Vielteilchensysteme möglich.)

Schliesslich kann man aus klassischer und quantenmechanischer Sichtweise folgern: Wenn sogar auf mikroskopischer Ebene das dynamische Verhalten des Systems unter einer konstanten Verschiebung der Referenzenergie pro Teilchen invariant ist, dann muss dies auch auf makroskopischer Ebene gelten.

Der absolute Wert der Energie spielt lediglich bei der Gravitationseffekten (Massenanziehung) gemäss der bekannten Gleichung  $E = mc^2$  eine Rolle.<sup>151</sup> Bei nicht-erhaltener Teilchenzahl in der Teilchenphysik muss die Energiedifferenz zwischen vorangegangenen Systemzustand und

<sup>151</sup> In der Tat profitiert die Beschreibung von dynamischen Prozessen sehr von der Unabhängigkeit vom Energienullpunkt.



nachfolgendem Zustand natürlich bekannt sein. Die einzige, im hier vorliegenden Fall zu berücksichtigende Teilchen - „Umwandlung“ ist die von kondensierten Wasserteilchen  $N_{wl}$  in Wasserdamfteilchen  $N_{wg}$ . Demzufolge muss die Energiedifferenz zwischen den Nullpunktsenergien von Wasserdampf- und flüssigen Wasserteilchen bekannt sein.

*Behauptung (2): Ein fester Entropie-Offset kann frei gewählt werden*

Für die Entropie geht die Plausibilitätsklärung wie folgt: Der absolute Wert der Entropie ist gegeben durch die Formel

$$S(\vec{X}) = k \cdot \ln(\Omega(\vec{X})) \quad (\text{A.354})$$

Dabei ist  $\Omega(X)$  die Zahl der Mikrozustände, welche zu einem Makrozustand gehören, der durch die Zustandsgrößen  $X$  eindeutig beschrieben ist.  $k$  ist die Boltzmann-Konstante. Addiert man zur wahren Entropie eines Untersystems einen konstanten Entropieoffset  $\Delta S$ , so multipliziert sich dadurch die Anzahl der Mikrozustände gemäss

$$\begin{aligned} S(\vec{X}) &\rightarrow S(\vec{X}) + \Delta S \\ \Omega(\vec{X}) &\rightarrow \Omega(\vec{X}) \cdot \Delta\Omega \\ \Delta\Omega &= e^{\Delta S/k} \end{aligned} \quad (\text{A.355})$$

Für einen Systemübergang  $X_1 \rightarrow X_2$  ergibt sich eine thermodynamische Kraft in Richtung des Endzustandes  $X_2$  (d.h. dieser Übergang wird spontan ablaufen) wenn zu diesem Endzustand mehr Mikrozustände gehören, als zu dem Ausgangszustand  $X_1$ . Der konstante Entropieoffset multipliziert nun die Zahl der Ausgangs- und die Zahl der Endzustände mit dem Faktor  $\Delta\Omega$ . Die Zustände sind also dann um diesen Faktor „entartet“. Diese Entartung beeinflusst jedoch die Dynamik nicht: Nimmt man an, dass die Geschwindigkeit des spontan ablaufenden Prozesses vom Verhältnis der Zahl der Endzustände zur Zahl der Ausgangszustände  $\Omega_2/\Omega_1$  abhängt, dann ist dies Verhältnis nach einer gemeinsamen Multiplikation nach einer Transformation

$$\Omega_1 \rightarrow \Omega_1 \cdot \Delta\Omega; \quad \Omega_2 \rightarrow \Omega_2 \cdot \Delta\Omega \quad (\text{A.356})$$

immer noch genauso gross, wie vorher.

Nach Callen (1985, S.30) gibt es ein „schwächeres“ Postulat, nach welchem die Entropie eine streng monoton wachsende Funktion mit der Energie, sowie additiv über die Untersysteme ist. Callen hebt hervor, dass sich der Grossteil der Thermodynamik auch ohne das Postulat eines festgelegten Entropienullpunktes durchführen lässt.

---

Über die Einstein-Gleichung  $E = mc^2$  kann dem Absolutwert der Energie sehr allgemein eine Masse zugeordnet werden. Diese ist dann eine Messgrösse. Für gewöhnliche Materie ist sie einfach bestimmbar. Dennoch gehört die Bestimmung des Energienullpunktes zu den schwierigsten Problemen der Physik. Nach der allgemeinen Relativitätstheorie verändert die Masse die Raumzeitstruktur. Das kosmologische Standardmodell, welches mit den Beobachtungen verträglich ist und sich in den letzten Jahren etabliert hat, beschreibt innere Krümmung und Expansionsrate des Universums. Ausserdem ergibt sich, dass auch das absolute Vakuum ohne „gewöhnliche“ baryonische Materie und Strahlung (z.B. Licht) und ohne „dunkle Materie“ (nicht-wechselwirkenden Elementarteilchen, welche sich in der Frühzeit des Universums bildeten) noch einen Gehalt an „dunkler Energie“ besitzt. Die gesamte Energie- bzw. Massendichte beeinflusst die Krümmung des Universums. Es ergibt sich, dass diese Krümmung auf sehr grosser Skala Null ist. Der sichtbare Teil des Universums (Radius  $\approx 13.7$  Mrd. Lichtjahre bzw. 4 GigaParsec) ist auf sehr grosser Skala ( $> 200$  MegaParsec) dreidimensional euklidisch. Daraus lässt sich zusammen mit der gemessenen Expansionsrate, die durchschnittliche Gesamtenergie- bzw. Massendichte folgern. Sie beträgt (Bergström, Goobar, 2004, S.6, S.68) etwa  $1 \times 10^{23} \text{ g/cm}^3$ . Davon sind 70% Dunkle Energie. Versuche der Teilchenphysik, diese Energie als Nullpunktsenergien von Quantenfeldern unterschiedlicher Elementarteilchen darzustellen, führen zu Werten, welche um viele Zehnerpotenzen grösser sind. Die theoretische Beschreibung der Nullpunktsenergie des Vakuums ist eines der noch ungelösten Probleme der modernen Physik. (Bergström, Goobar, 2004, S.85, S.135f.)

Der dritte Hauptsatz der Thermodynamik besagt in der Planck-Form (Callen, 1985, Kap.11), dass die Entropie am absoluten Temperaturnullpunkt  $T = 0$  verschwindet.<sup>152</sup> Dies bedeutet gemäss der statistischen Interpretation der Entropie, dass es zu einem Makrozustand  $X$  am Temperaturnullpunkt (abgesehen von einer möglichen Entartung des Grundzustandes) nur noch einen wohldefinierten Mikrozustand gibt:

$$\begin{aligned}\Omega(\vec{X}, T=0) &= 1 \\ \Rightarrow S &= k \cdot \ln(\Omega) = 0\end{aligned}\tag{A.357}$$

Nach der Quantenmechanik ist die Energie eines Systems gequantelt und vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand ist eine endliche Energie  $\delta E$  erforderlich. Das bedeutet, dass für Temperaturen von  $kT \ll \delta E$  sich das System im Grundzustand befindet. Für so kleine Temperaturen verschwindet dann auch die Wärmekapazität  $C = dE/dT$ .

Schliesslich kann man folgern, dass für extrem kleine Temperaturen die Zahl  $f$  der anregbaren Freiheitsgrade Null sein muss.

Die zuvor berechneten Entropien  $s_{wl}(T)$ ,  $s_{wg}(T, p_{wg})$ ,  $s_{ag}(T, p_{ag})$  enthalten sämtlich Terme  $\ln(T/T_0)$  welche bei Annäherung an den Temperaturnullpunkt  $T \rightarrow 0$  gegen negativ Unendlich divergieren. Dies ist natürlich ein Artefakt, welches darauf zurückzuführen ist, dass der dritte Hauptsatz, bzw. physikalisch die Quantelung der Energieeigenzustände bei tiefen Temperaturen nicht berücksichtigt wurde. Wird im linearen Modell eine konstante Wärmekapazität angenommen, dann bedeutet dies (nach den Betrachtungen von Abschnitt 2.2.3.2), dass die Zahl  $f$  der Freiheitsgrade konstant bleibt und sich nicht, wie dies physikalisch zu erwarten ist, für kleiner werdende Temperaturen dem Nullpunkt annähert.

Die Entropieoffsets  $s_{ix,0}$  können bei den Formeln des linearen Modells müssen daher bei einer endlichen Temperatur und nicht am absoluten Temperaturnullpunkt  $T = 0$  festgelegt werden.

*Behauptung (3): Entropie- und Energieoffset sind unabhängig*

Wie soeben dargelegt haben die absoluten Werte von Energie und Entropie eine physikalische Bedeutung, ein Offset kann jedoch beliebig gewählt werden, ohne dass dadurch die hier interessierende Prozessdynamik beeinflusst wird. Die Frage ist nun, ob diese beiden Offsets voneinander unabhängig sind.

In Abschnitt A.1.4 wurde am Beispiel des Van-der-Waals-Fluids und des Festkörpers dargelegt, wie man zwischen thermischer und potentieller Energie unterscheidet. Die potentielle Energie ist vom Bindungstyp und vom mittleren Teilchenabstand abhängig und unabhängig von der Temperatur. Sie ist nicht Freiheitsgraden des Systems zugeordnet. Ordnet man nun jeder Teilchensorte  $i$  eine feste, vom Systemzustand (insbesondere) unabhängige Energie  $u_{0,i}$  zu, so ist diese ebenfalls von den Freiheitsgraden des Systems und der Temperatur unabhängig, und ist daher der potentiellen Energie zuzurechnen. Sie ändert die Entropie des Systems nicht.

Umgekehrt kann man sich vorstellen, dass in einem bestimmten System die Entartung jedes Systemzustandes um einen Faktor  $\Delta\Omega$  erhöht. Wie zuvor dargelegt, ergibt sich daraus ein Entropieoffset, welcher das makroskopische Verhalten bzw. die Systemdynamik nicht beeinflusst. Da die entarteten Zustände alle die gleiche Energie haben, ändert sich die Energie des Systems hierbei nicht.

Summa summarum ist es im hier betrachteten Rahmen bei einem makroskopisch identischen System also möglich, Entropie und die Energie unabhängig einen Offset zuzuweisen.

<sup>152</sup> Nach Callen (1985, Kap.11) besagt die „Nernst-Form“ des dritten Hauptsatzes, dass die Änderung der Entropie für jeden beliebigen Prozess mit  $T = 0 = \text{const}$  verschwindet. Die Entropie hat einen konstanten Wert, d.h.  $S(T=0) = \text{const}$ . Aus  $\partial S/\partial X_i = 0$  und aus den Maxwell-Relationen  $\partial^2 U/\partial X_i \partial X_j = \partial^2 U/\partial X_j \partial X_i$  folgen dann, dass bestimmte kapazitive Grössen wie der Expansionskoeffizient  $\alpha = 1/V \cdot \partial V/\partial T$  und (mit Zusatzannahmen) auch die Wärmekapazitäten  $c_p$ ,  $c_V$  verschwinden. Dies lässt sich auch experimentell bestätigen. In der „Planck-Form“ wird darüber hinaus gefordert, dass der absolute Wert der Entropie verschwindet, d.h.  $S(T=0) = 0$ . Dies konnte auf klassischem Wege nicht festgestellt werden; Planck leitete das Postulat aus der Quantenstatistik ab (Callen, 1985, S.30).

*Behauptung (4): Das chemische Potential verändert sich, wie am Anfang dieses Abschnittes angegeben wurde.*

Wird auf die Energie  $U$  einer Teilchenart  $j$  ein konstanter teilchenspezifischer Offset addiert, dann findet sich dieser Offset bei ansonsten unveränderten Zustandsgrößen  $P_i$ ,  $X_i$  im chemischen Potential  $\mu_j$  wieder.

Die Verschiebung des chemischen Potentials  $\mu_j$  lässt sich mit Hauptsatz und Euler-Gleichung berechnen.

$$\begin{aligned} U(\vec{X}) &= \sum_{i < j} P_i(\vec{X}) \cdot X_i + \mu_j(\vec{X}) \cdot N_j \\ dU(\vec{X}) &= \sum_i P_i(\vec{X}) \cdot dX_i + \mu_j(\vec{X}) \cdot dN_j \end{aligned} \quad (\text{A.358})$$

Wenn man die Nullpunktenergie einer Teilchenart verändert:

$$U \rightarrow U' = U + M_j \cdot u_{0,j} \quad (\text{A.359})$$

erhält man entsprechende transformierte Gleichungen:

$$\begin{aligned} U'(\vec{X}) &\equiv U(X_i) - M_j \cdot u_{0,j}; \\ u_{0,j} &\equiv U_{0,j} / M_j = U_{0,j} / (M_{mol,j} N_j) \\ &= \sum_i P_i(\vec{X}) \cdot X_i + (\mu_j(\vec{X}) - u_{0,j} M_{mol,j}) \cdot N_j \\ &= \sum_i P_i(\vec{X}) \cdot X_i + \mu_j'(\vec{X}) \cdot N_j \\ dU'(\vec{X}) &= \sum_i P_i(\vec{X}) \cdot dX_i + \mu_j(\vec{X}) \cdot dN_j - d(u_{0,j} M_{mol,j} \cdot N_j) \\ &= \sum_i P_i(\vec{X}) \cdot dX_i + \mu_j(\vec{X}) \cdot dN_j - u_{0,j} M_{mol,j} \cdot dN_j \\ &= \sum_i P_i(\vec{X}) \cdot dX_i + \underbrace{(\mu_j(\vec{X}) - u_{0,j} M_{mol,j})}_{\mu_j'} \cdot dN_j \end{aligned} \quad (\text{A.360})$$

Daraus ergibt sich die Transformation des chemischen Potentials:

$$\mu_j \rightarrow \mu_j' = \mu_j - M_{mol,j} \cdot u_{0,j} \quad (\text{A.361})$$

Besonders ist jedoch zu beachten: Wenn man Übergänge  $j_1 \leftrightarrow j_2$  zwischen zwei Zuständen einer identischen Teilchenart hat (z.B. zwischen gasförmigen und kondensierten Wasserteilchen), dann müssen in der oben angegebenen Herleitung die Teilchenenergien gleichzeitig um den gleichen Wert  $u_{0,j}$  geändert werden, weil die Energieoffsets der beiden Teilchenarten nicht unabhängig sind. Dann ergibt sich:

$$\begin{aligned} U_j &\rightarrow U_j' = U_j + M_{j1} \cdot u_{0,j} + M_{j2} \cdot u_{0,j} \\ \mu_{j1} &\rightarrow \mu_{j1}' = \mu_{j1} - M_{mol,j} \cdot u_{0,j} \\ \mu_{j2} &\rightarrow \mu_{j2}' = \mu_{j2} - M_{mol,j} \cdot u_{0,j} \end{aligned} \quad (\text{A.362})$$

Genau wie bei der Energie kann man auch bei der Entropie argumentieren, dass ein Entropieoffset zu einem Offset im chemischen Potential bei ansonsten unveränderten Größen  $P_i$ ,  $X_i$  führt

(wobei die  $X_i$  jetzt die Energie  $U$  anstelle der Entropie  $S$  beinhalten.) Unter Verwendung der Transformation

$$S \rightarrow S' = S + M_j \cdot s_{0,j} \quad (\text{A.363})$$

berechnet man:

$$\begin{aligned} dS(\vec{X}) &= -\sum_{i<j} \frac{P_i(\vec{X})}{T} \cdot dX_i + \frac{dU(\vec{X})}{T} - \frac{\mu_j(\vec{X})}{T} \cdot dN_j \\ S'(\vec{X}) &\equiv S(\vec{X}) - M_j \cdot s_{0,j} \\ &\quad \left| s_{0,j} \equiv S_{0,j} / M_j = S_{0,j} / (M_{mol,j} N_j) \right. \\ &\quad \left. = S(X_i) - N_j \cdot M_{mol,j} \cdot s_{0,j} \right. \\ dS'(\vec{X}) &= -\sum_{i<j} \frac{P_i(\vec{X})}{T} \cdot dX_i + \frac{dU(\vec{X})}{T} - \underbrace{\left( \frac{\mu_j(\vec{X})}{T} + M_{mol,j} s_{0,j} \right)}_{\mu'_j / T} \cdot dN_j \end{aligned} \quad (\text{A.364})$$

Das transformierte chemische Potential ergibt sich dann wie folgt:

$$\mu_j \rightarrow \mu'_j = \mu_j - M_{mol,j} \cdot T \cdot s_{0,j} \quad (\text{A.365})$$

Summiert man die Änderungen des chemischen Potentials auf, welche sich aus unabhängigen Offsets von Energie und Entropie ergeben, dann ist die oben aufgestellte Gleichung für die Gesamtänderung des chemischen Potentials bewiesen.

#### A.1.7.5. Berechnung von Nullpunktsenergie und -entropie

##### Frei wählbare Nullpunktsenergie und -entropie

Wie sich aus den Ausführungen des vorangegangenen Abschnitts ergibt, kann für jede Teilchenart (hier:  $w$ ,  $a$ ,  $m$ ) in jeweils einer Phase ein beliebiger Nullpunkt der massenspezifischen Energie und Entropie frei gewählt werden.

Als Nullpunkt könnte natürlich der bauphysikalische Referenzpunkt gewählt werden. Dort sind die Standardbedingungen, welche weiter unten festgelegt werden: Temperatur  $T_0 = 20^\circ\text{C}$ , Gasdruck  $p_{g,0} = 101\,325\text{ Pa}$ , Dampfdruck  $p_{wg,0} = p_{wg,sat} = 2340\text{ Pa}$ . Dann erhält man allerdings für tiefere Temperaturen negative Energien / Entropien.

Physikalisch ist es am anschaulichsten, wenn am tiefsten vom System erreichten Zustand die Energie Null ist. Der tiefste durch das Modell beschriebene Zustand ist, solange Gefrieren nicht berücksichtigt wird, für Wasser die Flüssigphase mit  $0^\circ\text{C}$ . Für die Luft ( $ag$ ) wäre es die Gasphase bei  $0^\circ\text{C}$ .

Stöcker (1994, S.600) verfolgt diesen Ansatz nicht für die Energie, sondern für die Enthalpie: Er wählt die Nullpunksenthalpie von Wasser so, dass er für eine Temperatur  $T = 0^\circ\text{C} = 273.15\text{ K}$  die Flüssigenthalpie  $h_{w\ell,0} = 0\text{ kJ/kg}$  erhält.

Es stellt sich die Frage, wie sich allgemein die Formeln für Energie und Entropie verändern, wenn man den Referenzpunkt verändert, bzw. von welchen Zustandsgrößen des Referenzpunktes Energie und Entropie eigentlich abhängen.

Die Energie kann im allgemeinen Fall als Funktion von Temperatur  $T$  und Druck  $p$  (oder spezifischem Volumen  $v$ ) geschrieben werden:<sup>153</sup>

$$\begin{aligned} U_{\alpha i} &= U_{\alpha i}(N_{\alpha i}, T, p_{\alpha i}) \\ u_{\alpha i} &= u_{\alpha i}(T, p_{\alpha i}) \end{aligned} \quad (\text{A.366})$$

Speziell bei idealer Gasphase und inkompressibler Flüssigphase ist jedoch die spezifische Energie aller Komponenten ausschliesslich von der Temperatur abhängig. Das gleiche gilt demzufolge für die Abhängigkeit dieser Zustandsgrössen vom Referenzpunkt:

$$\begin{aligned} u_{wg,0} &= c_{V,wg} \cdot T_0 + \text{const} = u_{wg}(T_0) \\ u_{ag,0} &= c_{V,ag} \cdot T_0 + \text{const} = u_{ag}(T_0) \\ u_{wl,0} &= u_{wl}(T_0, p_{wl,0}) = u_{wl}(T_0) \end{aligned} \quad (\text{A.367})$$

Auch die Differenzenergie (flüssig - gasförmig) ist daher nur von der Referenztemperatur abhängig:

$$u_{w(g-\ell),0} = u_{wg}(T_0) - u_{wl}(T_0) = u_{w(g-\ell)}(T_0) \quad (\text{A.368})$$

Für die Entropie lässt sich die gleiche Argumentation durchführen wie für die Energie. Man geht wieder aus von

$$\begin{aligned} S_{\alpha i} &= S_{\alpha i}(N_{\alpha i}, T, p_{\alpha i}) \\ s_{\alpha i} &= s_{\alpha i}(T, p_{\alpha i}) \end{aligned} \quad (\text{A.369})$$

Durch eine Druckerhöhung verändert sich die Zahl  $\Omega$  der Mikrozustände in der inkompressiblen Flüssigphase nicht. Die Abhängigkeit der Entropie der freien Flüssigkeit vom Referenzpunkt ist daher:

$$s_{wl,0} = s_{wl}(T_0, p_{wl,0}) = s_{wl}(T_0) \quad (\text{A.370})$$

In der idealen Gasphase lässt sich diese Vereinfachung nicht machen, es verbleiben daher zwei Zustandsgrössen.

$$\begin{aligned} s_{wg,0} &= s_{wg}(T_0, p_{wg,0}) = s_{wg}(T_0, v_{wg,0}) \\ s_{ag,0} &= s_{ag}(T_0, p_{ag,0}) = s_{ag}(T_0, v_{ag,0}) \end{aligned} \quad (\text{A.371})$$

Wie in der Formel dargestellt, lässt sich alternativ zum Druck  $p_{i\alpha}$  auch das massenspezifische Volumen  $v_{i\alpha}$  verwenden.

Die Differenzenthalpie (flüssig - gasförmig) ist daher ebenfalls von beiden Zustandsgrössen abhängig:

$$s_{w(g-\ell),0} = s_{wg}(T_0, v_{wg,0}) - s_{wl}(T_0) = s_{w(g-\ell)}(T_0, v_{wg,0}) \quad (\text{A.372})$$

In der hier durchgeführten Rechnung wird als Referenzpunkt der bauphysikalischen Referenzpunkt (20°C, Atmosphärendruck, Sättigungsdampfdruck) gewählt und es wird gefordert, dass an

<sup>153</sup> Bei der Energie  $U_{wl}$  der Kondensatphase kommt infolge der Porenwechselwirkung noch die Grösse des Bezugssystems  $N_{ml}$  bzw.  $V_{REV}$  hinzu und auch die spezifische Energie  $u_{wl}$  enthält noch eine Zustandsgrösse mehr, wie weiter unten noch gezeigt wird. Für die hier zunächst betrachtete freie Flüssigphase ist dies jedoch nicht der Fall.

diesem Referenzpunkt Energie und Entropie  $wg, ag$  der gasförmigen Komponenten verschwinden. Für die Energie bedeutet das:

$$\begin{aligned} u_{wg,0} &= u_{wg}(T_0) \stackrel{!}{=} 0 \\ u_{ag,0} &= u_{ag}(T_0) \stackrel{!}{=} 0 \end{aligned} \quad (\text{A.373})$$

Die energetisch niedrigere flüssige Phase hat dann bei der Referenztemperatur  $T_0$  die negative spezifische Energie

$$\begin{aligned} u_{\ell,0} &= u_{wg,0} + u_{w\ell,0} - u_{wg,0} \\ &= 0 + u_{w(\ell-g),0} \\ &= -u_{w(g-\ell),0} \end{aligned} \quad (\text{A.374})$$

Für die Gesamtenergie ergibt sich:

$$\begin{aligned} U_{\ell+g,0} &= \sum_{j=ag,wg,w\ell} M_j u_{j,0} \\ &= M_{w\ell} \cdot u_{w(\ell-g),0} \\ &= M_{w\ell} \cdot u_{w(\ell-g)}(T_0) \end{aligned} \quad (\text{A.375})$$

Als nächstes wird die Entropie betrachtet. Wie oben postuliert, wird die Enthalpie der gasförmigen Komponenten  $wg, ag$  am Referenzpunkt auf Null gesetzt:

$$\begin{aligned} s_{wg,0} &= s_{wg}(T_0, v_{wg,0}) \stackrel{!}{=} 0 \\ s_{ag,0} &= s_{ag}(T_0, v_{ag,0}) \stackrel{!}{=} 0 \end{aligned} \quad (\text{A.376})$$

Genau wie bei der Energie ergibt sich:

$$s_{w\ell,0} = -s_{w(g-\ell),0} \quad (\text{A.377})$$

Die Gesamtentropie ergibt sich als Summe der Entropien der Untersysteme (berechnet in Abschnitt A.1.7.3). Am Referenzpunkt beträgt die Gesamtentropie allgemein

$$\begin{aligned} S_{\ell+g,0} &= \sum_{j=ag,wg} M_j \cdot c_{V,j} \cdot \ln \left( \frac{T_0}{T_0} \right) + M_j \cdot R_j \cdot \ln \left( \frac{v_{j,0}}{v_{j,0}} \right) + M_j s_{j,0}(T_0, v_{j,0}) \\ &\quad + M_{w\ell} \cdot c_{V,w\ell} \cdot \ln \left( \frac{T_0}{T_0} \right) + M_{w\ell} s_{w\ell,0}(T_0) \\ &= \sum_{j=ag,wg} M_j s_{j,0}(T_0, v_{j,0}) + M_{w\ell} s_{w\ell,0}(T_0) \end{aligned} \quad (\text{A.378})$$

und für die hier getroffene Definition des Referenzpunktes ergibt sich schliesslich

$$\begin{aligned} S_{\ell+g,0} &= M_{w\ell} \cdot s_{w(\ell-g),0} \\ &= M_{w\ell} \cdot s_{w(\ell-g)}(T_0, v_{wg,0}) \end{aligned} \quad (\text{A.379})$$

Bei Schwankungen von Temperatur und Druck um den Referenzpunkt kann es sowohl bei der Entropie zu positiven wie auch negativen Werten kommen. Die negativen Werte führen jedoch nicht zu fehlerhaften Ergebnissen bei der Berechnung der Systemdynamik (vgl. Abschnitt A.1.7.4).

### Differenzenergien und -enthalpien von Gas- und Flüssigphase des Wassers

Für die vollständige Festlegung der Energie- und Entropienullpunkte, verbleibt es noch, die Differenzenergien und -enthalpien von Flüssig- und Gasphase des Wassers zu bestimmen, bezeichnet als

$$\begin{aligned} u_{w(\ell-g),0} &= u_{w\ell,0} - u_{wg,0} \\ s_{w(\ell-g),0} &= s_{w\ell,0} - s_{wg,0} \end{aligned} \quad (\text{A.380})$$

Diese sind ganz offensichtlich physikalische Kenngrößen. Es liegt nahe, sie zur Verdampfungswärme  $r_w = h_{w(g-\ell),0}$  als experimentellem Parameter in Beziehung zu setzen.

#### a) Die Differenzenergie bei Wasser

Die Differenzenergie  $u_{w(\ell-g)}$  soll als Funktion der Verdampfungsenthalpie  $r_w$  im linearen Modell berechnet werden. Wie in Abschnitt A.1.7.2 dargestellt wurde, ist die Verdampfungsenthalpie durch die folgenden Beziehungen definiert:

$$r_w \equiv \frac{-\delta Q_{umg}}{\delta M_{wg}} = \frac{\delta H_{\ell+g}}{\delta M_{wg}} = h_{wg} - h_{w\ell} \quad (\text{A.381})$$

(Die letzte Gleichung gilt nur für die freie Flüssigkeit.) Die Gesamtenthalpie lässt sich im linearen Modell wie folgt berechnen:

$$\begin{aligned} H_{\ell+g} &= U_{\ell+g} + p_{\ell+g} \cdot V_{\ell+g} \\ &\left| \begin{aligned} p_{\ell+g} &= p_\ell = p_g \\ &= M_{ag} \cdot u_{ag} + M_{wg} \cdot u_{wg} + M_{w\ell} \cdot u_\ell + p_g \cdot V_\ell + p_{wg+ag} \cdot V_g \\ &= \begin{pmatrix} M_{ag} \cdot c_{V,ag} \cdot (T - T_0) + M_{wg} \cdot c_{V,wg} \cdot (T - T_0) \\ + M_{w\ell} \cdot c_{V,\ell} \cdot (T - T_0) + M_{w\ell} \cdot u_{w(\ell-g),0} \\ + p_g \cdot M_{w\ell} / \rho_{w\ell} + M_{wg} \cdot R_w \cdot T + M_{ag} \cdot R_a \cdot T \end{pmatrix} \end{aligned} \right. \\ &= \begin{pmatrix} M_{ag} \cdot [c_{V,ag} \cdot (T - T_0) + R_a \cdot T] \\ + M_{wg} \cdot [c_{V,wg} \cdot (T - T_0) + R_w \cdot T] \\ + M_{w\ell} \cdot [c_{V,\ell} \cdot (T - T_0) + u_{w(\ell-g),0} + p_g / \rho_{w\ell}] \end{pmatrix} \\ &\left| \begin{aligned} c_{p,ig} &= c_{V,ig} + R_i; \quad i = w, a \\ c_{p,w\ell} &= c_{V,w\ell} \end{aligned} \right. \\ &= \begin{pmatrix} M_{ag} \cdot [c_{p,ag} \cdot (T - T_0) + R_a \cdot T_0] \\ + M_{wg} \cdot [c_{p,wg} \cdot (T - T_0) + R_w \cdot T_0] \\ + M_{w\ell} \cdot [c_{p,\ell} \cdot (T - T_0) + u_{w(\ell-g),0} + (p_g - p_{g,0}) / \rho_{w\ell} + p_{g,0} / \rho_{w\ell}] \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{A.382})$$

Aus diesem Ausdruck ergeben sich die Enthalpien

$$\begin{aligned} h_{ag} &= c_{p,ag} \cdot (T - T_0) + h_{ag,0} \\ h_{wg} &= c_{p,wg} \cdot (T - T_0) + h_{wg,0} \\ h_{w\ell} &= c_{p,\ell} \cdot (T - T_0) + (p_g - p_{g,0}) / \rho_{w\ell} + h_{w\ell,0} \end{aligned} \quad (\text{A.383})$$



mit den Nullpunkten:

$$\begin{aligned} h_{ag,0} &= h_{ag}(T_0) = R_a \cdot T_0 \\ h_{wg,0} &= h_{wg}(T_0) = R_w \cdot T_0 \\ h_{w\ell,0} &= h_{w\ell}(p_{g,0}, T_0) = u_{w(\ell-g),0} + p_g / \rho_{w\ell} \end{aligned} \quad (\text{A.384})$$

Zur Kontrolle berechnet man:

$$\begin{aligned} h_{ag,0} &= u_{ag,0} + p_{ag,0} \cdot v_{ag,0} = 0 + R_a \cdot T_0 = R_a \cdot T_0 \\ h_{wg,0} &= \dots = R_w \cdot T_0 \\ h_{\ell,0} &= u_{w\ell,0} + p_{\ell,0} \cdot v_{w\ell,0} = u_{w(\ell-g),0} + p_{g,0} / \rho_{w\ell} \end{aligned} \quad (\text{A.385})$$

Für den Verdampfungsprozess wird nun direkt  $\delta H_{\ell+g}$  berechnet. Die zu betrachtende Variation ist:

$$\begin{aligned} \delta M_{ag} &= \delta p_g = \delta T = 0 \\ \delta M_{wg} &= -\delta M_{w\ell} \end{aligned} \quad (\text{A.386})$$

Daraus ergibt sich:

$$\begin{aligned} \delta H_{\ell+g} &= \left( \delta M_{wg} \cdot [c_{p,wg} \cdot (T - T_0) + R_w \cdot T_0] \right. \\ &\quad \left. + \delta M_{w\ell} \cdot [c_{p,\ell} \cdot (T - T_0) + u_{w(\ell-g),0} + p_g / \rho_{w\ell}] \right) \\ &= \delta M_{wg} \cdot \left( [c_{p,wg} \cdot (T - T_0) + R_w \cdot T_0] \right. \\ &\quad \left. - [c_{p,\ell} \cdot (T - T_0) + u_{w(\ell-g),0} + p_g / \rho_{w\ell}] \right) \\ &= \delta M_{wg} \cdot \left( (c_{p,wg} - c_{p,\ell}) \cdot (T - T_0) + R_w \cdot T_0 - u_{w(\ell-g),0} - p_g / \rho_{w\ell} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.387})$$

Die Verdampfungsenthalpie ist dann:

$$\begin{aligned} r_w &= \delta H_{\ell+g} / \delta M_{wg} \\ &= (c_{p,wg} - c_{p,\ell}) \cdot (T - T_0) + R_w \cdot T_0 - u_{w(\ell-g),0} - p_g / \rho_{w\ell} \end{aligned} \quad (\text{A.388})$$

mit der Variablenabhängigkeit:

$$r_w = r_w(p_g, T, T_0, u_{w(\ell-g)}(T_0)) \quad (\text{A.389})$$

Für gegebenen Referenzpunkt ist die Verdampfungswärme nur von Gesamtdruck und Temperatur abhängig, nicht vom Wasserdampfpartialdruck. Daher ist es unbedeutend, ob die Verdampfungsenthalpie bei Sättigung  $p_{wg} = p_{wg,sat}$  oder bei einer anderen relativen Feuchte gemessen wird:

$$r_w = r_w(T, p_g, p_{wg}) \quad (\text{A.390})$$

Am Referenzpunkt  $(T_0, p_{g,0})$  vereinfacht sich die Gleichung für die Verdampfungswärme zu:

$$r_{w,0} = r_w(T_0, p_{g,0}) = +R_w \cdot T_0 - u_{w(\ell-g)}(T_0) - p_{g,0} / \rho_{w\ell} \quad (\text{A.391})$$

Zur Kontrolle kann man diese Beziehung auch sehr einfach direkt erhalten:

$$\begin{aligned} r_{w,0} &= h_{wg,0} - h_{wl,0} \\ &= R_w \cdot T_0 - u_{w(\ell-g),0} - p_{g,0}/\rho_{wl} \end{aligned} \quad (\text{A.392})$$

Durch Umstellen ergibt sich die Energiedifferenz zwischen Flüssig- und Gasphase:

$$u_{w(\ell-g)}(T_0) = R_w \cdot T_0 - r_w(T_0, p_{g,0}) - p_{g,0}/\rho_{wl} \quad (\text{A.393})$$

Dies ist das gesuchte Ergebnis.

*Nachtrag:* Man kann die allgemeine Gleichung für die Verdampfungswärme  $r_w(p_g, T)$  am Punkt  $(T_0, p_g)$  betrachten und der Energiedifferenz umstellen:

$$u_{w(\ell-g)}(T_0) = R_w \cdot T_0 - r_w(T_0, p_g) - p_g/\rho_{wl} \quad (\text{A.394})$$

An dieser Gleichung kann man folgendes erkennen: Da wie zuvor berechnet die Energiedifferenz  $u_{w(\ell-g)}(T_0)$  unabhängig vom Druck  $p_g$  ist, muss dies offensichtlich auch für rechte Seite der Gleichung gelten. Daraus ergibt sich die Abhängigkeit der Verdampfungsenthalpie vom Luftdruck  $p_g$ :

$$r_w(p_g, T_0) + p_g/\rho_{wl} = f(T_0) \quad (\text{A.395})$$

In der Literatur werden oft Zahlenwerte für die Verdampfungsenthalpie bei Verdampfung ins Vakuum angegeben und dann wiederum meistens bei Verdampfungsgleichgewicht mit  $p_{wg} = p_{wg,sat}$ . Im Vakuum baut sich der Sättigungsdampfdruck  $p_{wg,sat}$  als Gesamtdruck  $p_g$  auf, ohne Inertgasdruck  $p_{ag}$ . Die soeben angegebene Gleichung kann verwendet werden, um aus der Verdampfungsenthalpie bei Vakuum den richtigen Wert für die Verdampfungsenthalpie bei einem Referenz-Atmosphärendruck zu bestimmen. Die zu vergleichenden Fälle sind offensichtlich:

$$\begin{aligned} (1) \quad & (p_g, p_{wg}, T) = (p_{g,0}, p_{wg,sat}, T_0); \quad p_{g,0} = p_{wg,sat} + p_{ag,0} \\ (2) \quad & (p_g, p_{wg}, T) = (p_{wg,sat}, p_{wg,sat}, T_0) \end{aligned} \quad (\text{A.396})$$

Die Verdampfungsenthalpien unterscheiden sich dann um:

$$\begin{aligned} r_{w,1} + p_{g,0}/\rho_{wl} &= f(T_0) = r_{w,2} + p_{wg,sat}/\rho_{wl} \\ \Rightarrow r_{w,1} &= r_{w,2} - p_{ag,0}/\rho_{wl} \end{aligned} \quad (\text{A.397})$$

Die Verdampfungsenthalpie verkleinert sich durch die Gegenwart des Inertgases also um den Wert

$$r_{w,1} - r_{w,2} = -p_{ag,0}/\rho_{wl} = -p_{ag,0} \cdot v_{wl} \quad (\text{A.398})$$

Die berechnete Differenz ist in Übereinstimmung mit einer physikalischen Erklärung des Einflusses des Inertgases auf den Verdampfungsprozess nach Atkins (2006, S.134). Man kann sich das Inertgas  $ag$  wie einen Kolben vorstellen, der auf die flüssige Phase drückt und für den Wasserdampf durchlässig ist (Abbildung 169). Während der Verdampfung wird an der flüssigen Phase durch diesen Kolben eine Volumenarbeit geleistet; in massenspezifischer Schreibweise ist diese Volumenarbeit gerade  $-p_{ag,0} \cdot v_{wl}$ . Dies ist der oben berechnete Term. Der Prozess der Verdampfung ist endotherm:  $\delta Q_{env}$  ist kleiner als Null und somit ist die Enthalpiedifferenz  $h_{wg} - h_{wl}$  grösser als Null. Wird nun bei der Verdampfung aus einem externen Arbeitsreservoir (hier das Inertgas) zusätzlich Energie in das System  $\Sigma_{\ell+wg}$  hineingebracht, dann verringert sich die endotherme Verdampfungswärme entsprechend. Anders ausgedrückt, durch den Druck des Inertgases auf die Flüssigphase

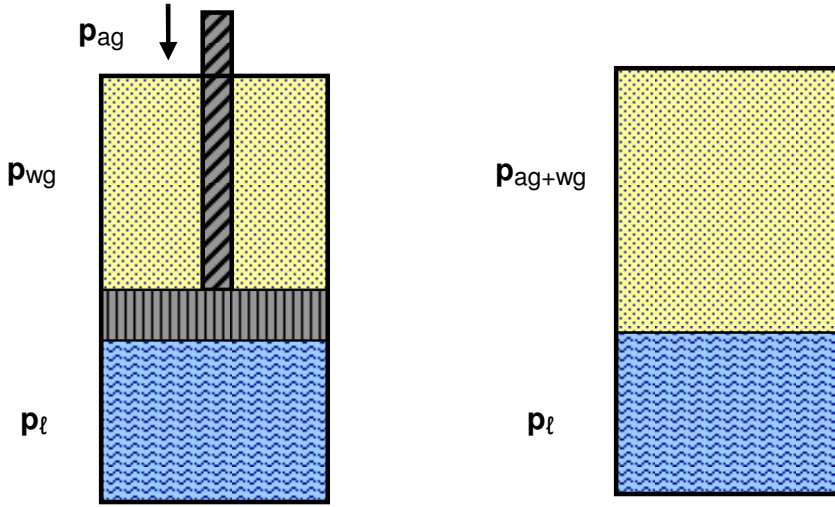


Abbildung 169. Wasserdampfdurchlässiger Kolben als Analogie zu einem Inertgas bei einem Verdampfungssystem nach Atkins (2006, S.134)

erhöht sich die potentielle Energie der Flüssigphase - die Gasphase bleibt unverändert - und die Energie- bzw. Enthalpiedifferenz der Systeme (Gas - Flüssig) verkleinert sich entsprechend.

Die konkrete Berechnung der Parameter wird jedoch zeigen, dass man im bauphysikalischen Fall,  $p_{g,0} = 1 \text{ atm}$  den druckabhängigen Term  $-p_{ag}/\rho_{wl}$  weitgehend vernachlässigen kann.

b) Die Differenzentropie bei Wasser (und Betrachtungen zur Clausius-Clapeyron-Gleichung)

Nach der Berechnung der Differenzenergie soll nun die Differenzentropie  $s_{wl,0} - s_{wg,0}$  des Wassers zwischen Flüssig- und Gasphase am Referenzpunkt  $(T_0, p_{g,0}, p_{wg,sat})$  bestimmt werden. Die entsprechende Rechnung ist etwas langwierig. Es sei jedoch das einfache Ergebnis vorweggenommen:

$$\begin{aligned} s_{w(\ell-g)}(T_0, p_{g,0}, p_{wg,sat}(T_0, p_{g,0})) &= (h_{wl} - h_{wg}) / T_0 \\ &= -r_w(T_0, p_{g,0}) / T_0 \end{aligned} \quad (\text{A.399})$$

Wie schon vorher die Differenz der Nullpunktenergien ergibt sich auch die Differenz der Nullpunktentropien aus der Verdampfungsenthalpie  $r_w$ .

Man sieht jedoch, dass im Unterschied zur Nullpunktenergie der Kondensatphase die Entropiedifferenz abhängig ist vom Wasserdampfpartialdruck. Die einfache Beziehung gilt nur bei Verdampfungsgleichgewicht, d.h. in der freien Flüssigkeit bei Sättigungsdampfdruck  $p_{wg,sat}$ .

Die Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdruckes ergibt sich physikalisch aus der Clausius-Clapeyron'schen Differentialgleichung. Diese soll an dieser Stelle genauer betrachtet werden, wobei zusätzlich zu dem in der Literatur angegebenen üblichen Fall des Einkomponentensystems auch noch das Inertgas berücksichtigt wird.

Die Zustandsgrößen für die Untersysteme Kondensatphase/Wasserdampf sind gegeben durch

$$\vec{X}_{w\alpha} = (S_{w\alpha}, V_{w\alpha}, N_{w\alpha}); \quad w\alpha = \{wl, wg\} \quad (\text{A.400})$$

Die Abhängigkeit vom Referenzbereich  $V_{REV,\ell}$  bzw.  $N_{m\ell}$  wurde im Kondensatsystem  $w\ell$  weggelassen und damit auch die Abhängigkeit von der Porenwechselwirkungsenergie.<sup>154</sup> Es wird

<sup>154</sup> Berücksichtigt man die Porenwechselwirkungsenergie des porösen Medium, so ergibt sich Gleichgewichtsdampfdruck

also nur die freie Flüssigkeit betrachtet. Aus Hauptsatz und Euler-Gleichung ergeben sich die Gibbs-Duhem-Gleichungen und daraus die Änderungen der chemischen Potentiale  $d\mu_{w\alpha}$ :

$$\begin{aligned}
 dU_{Main,w\alpha} &= TdS_{w\alpha} + (-p_{w\alpha})dV_{\alpha} + \mu_{w\alpha}dN_{w\alpha} \\
 U_{Euler,w\alpha} &= TS_{w\alpha} + (-p_{w\alpha})V_{\alpha} + \mu_{w\alpha}N_{w\alpha} \\
 dU_{Main,w\alpha} - d(U_{Euler,w\alpha}) &= 0 \\
 \Leftrightarrow -dTS_{w\alpha} - (-dp_{w\alpha})V_{\alpha} - d\mu_{w\alpha}N_{w\alpha} &= 0 \\
 \Rightarrow d\mu_{w\alpha}/M_{mol,w} &= -dT s_{\alpha} - (-dp_{w\alpha})v_{w\alpha}
 \end{aligned} \tag{A.401}$$

Der Dampfdruck  $p_{wg}$  über der Flüssigphase wird unter Betrachtung eines isotherm - isobaren Verdampfungsprozesses abgeleitet, für welchen gilt:

$$\begin{aligned}
 p_{w\ell} &= p_{wg} + p_{wa} = p_g = const \\
 T_{w\ell} &= T_{wg} = T = const
 \end{aligned} \tag{A.402}$$

Hierfür wurde in Abschnitt A.1.7.2 in sehr allgemeiner Form (Nichtgleichgewichtsprozess, poröses Medium mit Porenwechselwirkung, Inertgas  $ag$ ) die folgende Beziehung abgeleitet:

$$\delta H_{\ell+g} = \underbrace{T \cdot \delta S_{\ell+g}}_{\delta Q_{\ell+g}} + \underbrace{(\mu_{w\ell} - \mu_{wg}) \cdot \delta N_{w\ell}}_{T \cdot \delta S_{irr}} \tag{A.403}$$

Die Verdampfungsenthalpie ist gleich der Verdampfungswärme zuzüglich einer irreversiblen Entropieproduktion.

Wird ein Verdampfungs*gleichgewicht* angenommen, dann liegt ein reversibler Prozess vor, die irreversible Entropieproduktion ist Null. Wie man sieht, ist dann die Verdampfungswärme des Systems gleich der Verdampfungsenthalpie des Systems:<sup>155</sup>

$$\begin{aligned}
 \delta S_{irr} &= 0 \\
 \Rightarrow \delta H_{\ell+g} &= T \cdot \delta S_{\ell+g}
 \end{aligned} \tag{A.404}$$

Es liegt - auch in Gegenwart des Inertgases - ein chemisches Potentialgleichgewicht vor und der Dampfdruck ist gleich dem Sättigungsdampfdruck

$$\begin{aligned}
 \mu_{w\ell} &= \mu_{wg} \\
 p_{wg} &= p_{wg,sat}
 \end{aligned} \tag{A.405}$$

---

über der Flüssigkeit nicht  $p_{wg,sat}(T)$ , sondern es wird zugleich die Absenkung der relativen Luftfeuchte nach der Kelvin-Gleichung berücksichtigt. In der oben dargestellten Rechnung wird die Gibbs-Duhem-Beziehung in der flüssigen Phase benötigt. Die Herleitung der Gibbs-Duhem-Beziehung setzt die Euler-Gleichung voraus. Die Euler-Gleichung wiederum gilt nur bei homogenen Systemen, d.h. es muss gelten:  $U(\alpha \cdot X) = \alpha \cdot U(X)$ , vgl. die Ausführungen in Abschnitt 2.2.3. Liegt eine Porenwechselwirkung vor, dann ist das System  $U_{wl}(S_{wl}, V_{\ell}, N_{wl})$  ist bei konstanter Grösse  $V_{REV}$  bzw.  $N_{ml}$  nicht homogen. Es ist nämlich  $\Delta U_{pores,w\ell}(\alpha \cdot N_{wl}) <> \alpha \cdot \Delta U_{pores,w\ell}(N_{wl})$ . Sehr wohl ist hingegen die Homogenität bei einem System variabler Grösse gegeben: es gilt nämlich  $\Delta U_{pores,w\ell}(\alpha \cdot N_{wl}, \alpha \cdot N_{ml}) = \alpha \cdot \Delta U_{pores,w\ell}(N_{wl}, N_{ml})$ . Somit ist das Gesamtsystem  $U_{wl}(S_{wl}, V_{\ell}, N_{wl}, N_{ml})$  homogen. Der Beweis, dass man mit diesem Ansatz tatsächlich die Sättigungsdampfdruckkurve  $p_{wg,sat}(T)$  zusammen mit der Dampfdruckerniedrigung aufgrund der Kelvin-Beziehung erhält, sei als anspruchsvollere Übungsaufgabe dem Leser überlassen.

<sup>155</sup> Die Verdampfungswärme der Umgebung  $\delta Q_{\ell+g,env}$  ist bis auf das Vorzeichen immer identisch mit der Verdampfungsenthalpie  $\delta H_{\ell+g}$  des Systems. Zumindest gilt dies, wenn die Umgebung ein Reservoir darstellt und wenn keine Entropie  $\delta S_{irr,trans}$  an der Grenze zwischen System und Umgebung erzeugt wird. Die Verdampfungswärme des Systems  $\delta Q_{\ell+g}$  hingegen ist nur identisch mit der Verdampfungsenthalpie des Systems, wenn die Verdampfung innerhalb des Systems ein Gleichgewichtsprozess mit  $\delta S_{irr} = 0$  ist.

Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks bzw. des Sättigungsdampfdrucks ergibt sich nun aus der Gibbs-Duhem-Gleichung. Es wird jetzt eine Variation betrachtet, bei welcher die Temperatur erhöht wird und zugleich das Verdampfungsgleichgewicht erhalten bleibt. Dann gilt:

$$\begin{aligned}
 \mu_{wl} - \mu_{wg} &= 0; \quad d(\mu_{wg} - \mu_{wl}) = 0 \\
 \Leftrightarrow d\mu_{wg} - d\mu_{wl} &= 0 \\
 \Leftrightarrow dTs_{wg} + d(-p_{wg,sat})v_{wg} - dTs_{wl} - d(-p_{wl})v_{wl} &= 0 \\
 \Leftrightarrow dT(s_{wg} - s_{wl}) + d(-p_{wg,sat})v_{wg} - d(-p_{wl})v_{wl} &= 0
 \end{aligned} \tag{A.406}$$

Dies ist eine allgemeine Form der Clausius-Clapeyron'schen Differentialgleichung („Dampfdruckgleichung“). Im üblicherweise betrachteten Fall der Verdampfung im Vakuum ist der Inertgasdruck Null und es gilt

$$\begin{aligned}
 p_{ag} &= 0 \\
 \Rightarrow p_{wl} = p_g = p_{wg,sat} \\
 \Rightarrow dT(s_{wg} - s_{wl}) - dp_{wg,sat}(v_{wg} - v_{wl}) &= 0
 \end{aligned} \tag{A.407}$$

Umgestellt ergibt sich schliesslich:

$$\frac{dp_{wg,sat}}{dT} = \frac{s_{wg} - s_{wl}}{v_{wg} - v_{wl}} \tag{A.408}$$

Das Ergebnis ist identisch zu der z.B. in Stöcker (1994, S.545) angegebenen Clausius-Clapeyron-Gleichung. Integration der Gleichung führt zur Dampfdruckkurve  $p_{wg,sat}(T)$ , wie sie z.B. zur Bestimmung des Drucks bei dem geheizten Wasserkessel einer Dampflokomotive verwendet werden kann („Jim - Knopf - Version“ der Dampfdruckgleichung).

Im hier interessierenden bauphysikalischen Fall ist ein Inertgas vorhanden, darüber hinaus wird jedoch die Verdampfung bei konstantem Gesamtdruck  $p_g$  betrachtet. In diesem Fall ergibt sich aus der obigen verallgemeinerten Clapeyron-Gleichung

$$\begin{aligned}
 p_\ell = p_g &= \text{const} \\
 \Rightarrow dT(s_{wg} - s_{wl}) + d(-p_{wg,sat})v_{wg} &= 0
 \end{aligned} \tag{A.409}$$

Umgestellt erhält man:

$$\frac{dp_{wg,sat}}{dT} = \frac{s_{wg} - s_{wl}}{v_{wg}} \tag{A.410}$$

Diese bauphysikalische Version der Dampfdruckgleichung ist also noch einfacher, als die zuvor betrachtete Jim-Knopf-Version. Nach Stöcker (1994, S.546) wird bei der Jim-Knopf-Version oftmals angenommen, dass das spezifische Volumen der Flüssigphase viel geringer ist als das Volumen  $v_{wg}$  der Gasphase, d.h.  $v_{wl} \ll v_{wg}$ . Unter diesen Voraussetzungen geht die Jim-Knopf-Version in die bauphysikalische Version über.

Schliesslich sei noch auf eine suggestive Beziehung verwiesen. Aufgrund der Definitionen von spezifischer Energie und Enthalpie gilt allgemein:

$$\begin{aligned}
 S_{\ell+g} &= M_{wg} \cdot s_{wg} + M_{ag} \cdot s_{ag} + M_{wl} \cdot s_{wl} \\
 H_{\ell+g} &= M_{wg} \cdot h_{wg} + M_{ag} \cdot h_{ag} + M_{wl} \cdot h_{wl}
 \end{aligned} \tag{A.411}$$

Nach der Jim-Knopf-Version (kein Inertgas) kann man nun eine Gleichgewichts - Verdampfung, betrachten, bei welcher die Temperatur und der Sättigungsdampfdruck  $p_{wg,sat}$  konstant ist. Bei der Verdampfung vergrössert sich dann das Volumen der Gasphase entsprechend. Da alle intensiven Zustandsgrössen bei dem Prozess unverändert bleiben, bleiben auch die spezifischen Grössen  $s_{i\alpha}$  und  $h_{i\alpha}$  unverändert. Für diesen Prozess berechnet man aus der Identität von Verdampfungswärme und Verdampfungsenthalpie:

$$\begin{aligned}
 \delta S_{\ell+g} &= \delta H_{\ell+g} \\
 |\delta M_{w\ell} &= -\delta M_{wg}, \delta M_{ag} = M_{ag} = 0 \\
 \Leftrightarrow T \delta (M_{w\ell} s_{w\ell} + M_{wg} s_{wg}) &= \delta (M_{w\ell} h_{w\ell} + M_{wg} h_{wg}) \\
 |\delta s_{i\alpha} &= \delta h_{i\alpha} = 0 \\
 \Leftrightarrow T \cdot \delta M_{wg} \cdot (s_{wg} - s_{w\ell}) &= \delta M_{wg} \cdot (h_{wg} - h_{w\ell})
 \end{aligned} \tag{A.412}$$

schliesslich:

$$s_{wg} - s_{w\ell} = \frac{h_{wg} - h_{w\ell}}{T} \tag{A.413}$$

Dies ist genau der gesuchte Zusammenhang zwischen Entropiedifferenz und Verdampfungsenthalpie. Leider ist hier das Inertgas noch nicht berücksichtigt.

Jetzt wird wieder die Verdampfung in der bauphysikalischen Variante betrachtet. Dabei bleibt dort die gesamte Wassermasse  $M_{w(\ell+g)}$  unverändert, hinzu kommt jetzt eine konstante Inertgasmasse  $M_a$ . Die Temperatur  $T$ , der Gesamtgasdruck  $p_g$  und der damit identische Flüssigdruck  $p_\ell$  sollen ebenfalls unverändert bleiben. Dann bleiben in der Flüssigphase auch  $s_{w\ell}$  und  $h_{w\ell}$  unverändert. Jedoch ändert sich in der Gasphase bei der Verdampfung das Mischungsverhältnis von Inertgas und Wasserdampf. Daher sind die Grössen  $s_{wg}$ ,  $s_{ag}$ ,  $h_{wg}$ ,  $h_{ag}$  nicht konstant. Man erhält also in diesem Fall:

$$\begin{aligned}
 \delta S_{\ell+g} &= \delta H_{\ell+g} \\
 \Leftrightarrow T \delta (M_{w\ell} s_{w\ell} + M_{wg} s_{wg} + M_{ag} s_{ag}) &= \delta (M_{w\ell} h_{w\ell} + M_{wg} h_{wg} + M_{ag} h_{ag}) \\
 \left| \begin{aligned} \delta M_{w\ell} &= -\delta M_{wg}, \delta M_{ag} = 0 \\ \delta s_{w\ell} &= \delta h_{w\ell} = 0 \end{aligned} \right. \\
 \Leftrightarrow T \cdot \delta M_{wg} \cdot (s_{wg} - s_{w\ell}) + T \delta s_{wg} \cdot M_{wg} + T \delta s_{ag} \cdot M_{ag} &= \delta M_{wg} \cdot (h_{wg} - h_{w\ell}) + \delta h_{wg} \cdot M_{wg} + \delta h_{ag} \cdot M_{ag} \\
 T \cdot \delta M_{wg} \cdot (s_{wg} - s_{w\ell}) &= \delta M_{wg} \cdot (h_{wg} - h_{w\ell}) + \left[ (\delta h_{wg} - T \delta s_{wg}) \cdot M_{wg} \right. \\
 &\quad \left. + (\delta h_{ag} - T \delta s_{ag}) \cdot M_{ag} \right]
 \end{aligned} \tag{A.414}$$

Das Ergebnis ist wie beim Jim-Knopf-Fall, jedoch ist ein Term in eckigen Klammern hinzugekommen.

Die Variation der Enthalpien  $\delta h_{i\alpha}$  kann man ganz allgemein aus dem Hauptsatz und der Euler-Gleichung für  $H_{i\alpha}$  bestimmen:

$$\begin{aligned}
 \delta H_{i\alpha} &= \delta (U - (-p_{i\alpha}) V_{i\alpha}) \\
 &= T \cdot \delta S_{i\alpha} - \delta (-p_{i\alpha}) \cdot V_{i\alpha} + \mu_{i\alpha} \cdot dN_{i\alpha} \\
 \delta h_{i\alpha} &= T \cdot \delta s_{i\alpha} - \delta (-p_{i\alpha}) \cdot v_{i\alpha}
 \end{aligned} \tag{A.415}$$

Für den Term in eckigen Klammern berechnet man damit:

$$\begin{aligned}
 & (\delta h_{wg} - T\delta s_{wg}) \cdot M_{wg} + (\delta h_{ag} - T\delta s_{ag}) \cdot M_{ag} \\
 & = M_{wg} \cdot \delta p_{wg} \cdot v_{wg} + M_{ag} \cdot \delta p_{ag} \cdot v_{ag} \\
 & = \delta p_{wg} \cdot V_{wg} + \delta p_{ag} \cdot V_{ag} \\
 & = \underbrace{\delta p_g \cdot V_g}_{=0} \\
 & = 0
 \end{aligned} \tag{A.416}$$

Der Term verschwindet also! Damit erhält man zusammengefasst sowohl für den Jim-Knopf-Fall, als auch für den Bauphysik-Fall:

$$\begin{aligned}
 \Delta U_{pores,w\ell} &= 0 \\
 p_{wg} &= p_{wg,sat} \\
 \Rightarrow s_{wg} - s_{w\ell} &= \frac{h_{wg} - h_{w\ell}}{T}
 \end{aligned} \tag{A.417}$$

Wertet man diese Beziehung für den Referenzzustand  $(T_0, p_{g,0}, p_{wg,sat})$  aus, dann ist die eingangs aufgestellte Beziehung zwischen Entropie- und Enthalpiedifferenz bewiesen. QED.

*Alternative Berechnung der Differenzentropie bei Wasser:*

Bei der zuvor durchgeführten Bestimmung des Verhältnisses zwischen Entropie- und Enthalpiedifferenz wurde ein ganz bestimmter Verdampfungsprozess betrachtet, nämlich eine Verdampfung bei konstanter Temperatur und konstantem Druck sowie konstanten Gesamtteilchenzahlen bzw. -massen  $M_w, M_a$ .

Entropie und Enthalpie sind Zustandsgrößen und keine Prozessgrößen. Der Systemzustand ist ein Augenblickszustand, welcher von den ablaufenden Prozessen unabhängig ist. In der jetzt durchgeführten Kontrollrechnung soll beim gleichen System ein anderer Verdampfungsprozess betrachtet werden.

Das System bestehe wieder aus den Untersystemen  $(wg + ag + \ell g)$ . Es befinde sich im Verdampfungs-gleichgewicht und die Porenwechselwirkungsenergie werde nicht berücksichtigt.

Die Umgebungsbedingungen sollen sich jedoch unterscheiden. Es wird angenommen, dass das System in einem undurchlässigen, nicht dehnbaren, thermisch isolierten Gefäß nach aussen abgeschirmt ist. Es ist also vollständig abgeschlossen. Es gilt  $\delta U = 0$  und für nicht dehnbare Gefäßwände  $\delta V = 0$  sowie Massen- bzw. Teilchenzahlerhaltung.

Bei einer Gleichgewichtsverdampfung im abgeschlossenen System muss die Änderung der Gesamtentropie verschwinden:

$$\delta S_{\ell+g} = 0 \tag{A.418}$$

Aus dieser Gleichung lässt sich wieder das Verhältnis zwischen Entropie- und Enthalpiedifferenz bestimmen. Es wird sich zeigen, dass sich genau das gleiche Ergebnis wie bei dem zuvor betrachteten Prozess ergibt.

Die Berechnung der Änderung der Gesamtentropie  $\delta S_{\ell+g}$  ist allerdings bei dem hier betrachteten Prozess ziemlich aufwendig. Der Rest dieses Unterabschnittes enthält keine neuen physikalischen Erkenntnisse, ist jedoch technisch interessant.

Zuerst soll die Gesamtentropie  $S_{\ell+g}$  des Systems bestimmt werden. Diese ist wie üblich gegeben durch

$$S_{\ell+g} = M_{w\ell} \cdot s_{w\ell} + M_{wg} \cdot s_{wg} + M_{ag} \cdot s_{ag} \tag{A.419}$$



Nach Abschnitt A.1.7.3 sind dabei die massenspezifischen Entropien der Teilsysteme gegeben durch:

$$\begin{aligned}
 s_\ell(T) &= c_{p,\ell} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + s_{w\ell,0}(T_0) \\
 s_{wg}(T, V_g) &= (c_{p,wg} - R_w) \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + R_w \cdot \ln\left(\frac{v_{wg}}{v_{wg,0}}\right) + s_{wg,0}(T_0, v_{wg,0}) \\
 s_{ag}(T, V_g) &= (c_{p,ag} - R_a) \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + R_a \cdot \ln\left(\frac{v_{ag}}{v_{ag,0}}\right) + s_{ag,0}(T_0, v_{ag,0})
 \end{aligned} \tag{A.420}$$

Für den Prozess im abgeschlossenen System keine Temperaturkonstanz der Temperatur  $T$ , dafür ist jedoch die Gesamtenergie  $U_{\ell+g}$  konstant. Daher muss in dem Ausdruck für die Entropie die Temperatur durch die Gesamtenergie ersetzt werden. Dazu ist die Funktion  $T(U_{\ell+g})$  zu ermitteln. Für die Gesamtenergie gilt:

$$\begin{aligned}
 U_{\ell+g} &= (M_{wg} \cdot c_{V,wg} + M_{ag} \cdot c_{V,ag} + M_{w\ell} \cdot c_{V,w\ell}) \cdot (T - T_0) \\
 &\quad + M_{w\ell} \cdot u_{w(\ell-g),0} \\
 &\equiv C_{V,\ell+g} \cdot (T - T_0) + M_{w\ell} \cdot u_{w(\ell-g),0}
 \end{aligned} \tag{A.421}$$

Dabei wurde die absolute (nicht-massenspezifische) Wärmekapazität des Gesamtsystems eingeführt:

$$C_{V,\ell+g} \equiv (M_{wg} \cdot c_{V,wg} + M_{ag} \cdot c_{V,ag} + M_{w\ell} \cdot c_{V,w\ell}) \tag{A.422}$$

Man kann die Gleichung für die Energie nach dieser Wärmekapazität auflösen:

$$C_{V,\ell+g} = \frac{U_{\ell+g} - M_{w\ell} \cdot u_{w(\ell-g),0}}{T - T_0} \tag{A.423}$$

Schliesslich erhält die gesuchte Funktion:

$$T = \frac{U_{\ell+g} - M_{w\ell} \cdot u_{w(\ell-g),0}}{C_{V,\ell+g}} + T_0 \tag{A.424}$$

Es wird nun der Verdampfungsprozess im abgeschlossenen System konkret betrachtet. Die Abgeschlossenheitsbedingungen lauten (zunächst ohne die Gleichgewichtsbedingung  $\delta S = 0$ ):

$$\begin{aligned}
 \delta U_{\ell+g} &= 0 \\
 \delta V_g &= -\delta V_\ell = -\delta M_{w\ell} / \rho_{w\ell} \\
 \delta N_{w\ell+wg} &= 0 \\
 \delta N_{wg} &= -\delta N_{w\ell} \Leftrightarrow \delta M_{wg} = -\delta M_{w\ell} \\
 \delta N_{ag} &= 0 \Leftrightarrow \delta M_{ag} = 0
 \end{aligned} \tag{A.425}$$

Die Variation von  $S$  ist allgemein gegeben durch

$$\begin{aligned}
 \delta S_{\ell+g} &= \delta M_{ag} \cdot s_{ag} + M_{ag} \cdot \delta s_{ag} + \delta M_{wg} \cdot s_{wg} + M_{wg} \cdot \delta s_{wg} \\
 &\quad + \delta M_{w\ell} \cdot s_{w\ell} + M_{w\ell} \cdot \delta s_{w\ell}
 \end{aligned} \tag{A.426}$$

Nach Einsetzen der Abgeschlossenheitsbedingungen ergibt sich:

$$\delta S_{\ell+g} = M_{ag} \cdot \delta s_{ag} + \delta M_{wl} \cdot (s_{wl} - s_{wg}) + M_{wg} \cdot \delta s_{wg} + M_{wl} \cdot \delta s_{wl} \quad (\text{A.427})$$

Die in diesem Ausdruck auftretenden Variationen der spezifischen Entropien lassen sich wie folgt explizit berechnen. Für das flüssige Wasser:

$$\begin{aligned} \delta s_{\ell}(T) &= \delta \left( c_{V,wl} \cdot \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + s_{wl,0}(T_0) \right) \\ &= c_{V,wl} \cdot \delta \left( \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) \right) \\ &= c_{V,wl} \cdot \frac{T_0}{T} \cdot \frac{\delta T}{T_0} = c_{V,wl} \cdot \frac{\delta T}{T} \end{aligned} \quad (\text{A.428})$$

Für den Wasserdampf:

$$\begin{aligned} \delta s_{wg}(T, V_g) &= \delta \left( c_{V,wg} \cdot \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + R_w \cdot \ln \left( \frac{v_{wg}}{v_{wg,0}} \right) + s_{wg,0}(T_0, v_{wg,0}) \right) \\ &= c_{V,wg} \cdot \delta \left( \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) \right) + R_w \cdot \delta \left( \ln \left( \frac{v_{wg}}{v_{wg,0}} \right) \right) \\ &= c_{V,wg} \cdot \frac{\delta T}{T} + R_w \cdot \frac{\delta v_{wg}}{v_{wg}} \end{aligned} \quad (\text{A.429})$$

und analog für das Inertgas:

$$\delta s_{ag}(T, V_g) = c_{V,ag} \cdot \frac{\delta T}{T} + R_a \cdot \frac{\delta v_{ag}}{v_{ag}} \quad (\text{A.430})$$

Es gilt nun nicht einfach  $\delta v_{wg}/v_{wg} = \delta V_{wg}/V_{wg} = \delta V_g/V_g$ . Das liegt daran, dass bei der hier betrachteten Zustandsänderung  $M_{wg}$  nicht erhalten ist. (Bei der Erstellung der Rechnungen dieser Promotion wurde dies zunächst nicht beachtet. Es kostete erhebliche Zeit, diesen Fehler zu finden.) Man berechnet stattdessen wie folgt:

$$\begin{aligned} \delta v_{wg}/v_{wg} &\equiv \delta (V_{wg}/M_{wg}) / (V_{wg}/M_{wg}) \\ &= \delta (V_g/M_{wg}) / (V_g/M_{wg}) \\ &= \left( \delta V_g/M_{wg} - V_g/M_{wg}^2 \cdot \delta M_{wg} \right) / (V_g/M_{wg}) \\ &= \delta V_g/V_g - \delta M_{wg}/M_{wg} \\ &= \delta V_g/V_g + \delta M_{wl}/M_{wg} \\ \delta v_{ag}/v_{ag} &= \delta V_g/V_g - \delta M_{ag}/M_{ag} \\ &= \delta V_g/V_g \end{aligned} \quad (\text{A.431})$$

Einsetzen in die vorangegangenen Formeln für  $\delta s_{wg}$ ,  $\delta s_{ag}$  liefert schliesslich:

$$\begin{aligned} \delta s_{wg}(T, V_g) &= c_{V,wg} \cdot \frac{\delta T}{T} + R_w \cdot \left( \frac{\delta V_g}{V_g} + \frac{\delta M_{wl}}{M_{wg}} \right) \\ \delta s_{ag}(T, V_g) &= c_{V,ag} \cdot \frac{\delta T}{T} + R_a \cdot \frac{\delta V_g}{V_g} \end{aligned} \quad (\text{A.432})$$

Weitere Umformung liefert:

$$\begin{aligned}
\delta S_{\ell+g} &= M_{ag} \cdot \delta s_{ag} + \delta M_{wl} \cdot (s_{wl} - s_{wg}) + M_{wg} \cdot \delta s_{wg} + M_{wl} \cdot \delta s_{wl} \\
&= M_{ag} \cdot \left( c_{V,ag} \cdot \frac{\delta T}{T} + R_a \cdot \frac{\delta V_g}{V_g} \right) + \delta M_{wl} \cdot (s_{wl} - s_{wg}) \\
&\quad + M_{wg} \cdot \left( c_{V,wg} \cdot \frac{\delta T}{T} + R_w \cdot \left( \frac{\delta V_g}{V_g} + \frac{\delta M_{wl}}{M_{wg}} \right) \right) + M_{wl} \cdot \left( c_{V,\ell} \cdot \frac{\delta T}{T} \right) \\
&= \left( M_{ag} \cdot c_{V,ag} + M_{wg} \cdot c_{V,wg} + M_{wl} \cdot c_{p,\ell} \right) \cdot \frac{\delta T}{T} \\
&\quad + (M_{ag} \cdot R_a + M_{wg} \cdot R_w) \cdot \frac{\delta V_g}{V_g} + \delta M_{wl} \cdot (s_{wl} - s_{wg} + R_w) \\
&= C_{V,\ell+g} \cdot \frac{\delta T}{T} + (M_{ag} \cdot R_a + M_{wg} \cdot R_w) \cdot \frac{\delta V_g}{V_g} \\
&\quad + \delta M_{wl} \cdot (s_{w(\ell-g)} + R_w)
\end{aligned} \tag{A.433}$$

Zur Auswertung dieses Ausdrucks ist die Variation  $\delta T$  zu bestimmen, welche leider keine einfache allgemeine Form hat. Daher werden in die Variation gleich die Abgeschlossenheitsbedingungen eingesetzt.

$$\begin{aligned}
\delta T &= \delta \left( \frac{U_{\ell+g} - M_{wl} \cdot u_{w(\ell-g)}(T_0)}{M_{ag} \cdot c_{V,ag} + M_{wg} \cdot c_{V,wg} + M_{wl} \cdot c_{V,w\ell}} + T_0 \right) \\
&= - \frac{u_{w(\ell-g)}(T_0)}{M_{ag} \cdot c_{V,ag} + M_{wg} \cdot c_{V,wg} + M_{wl} \cdot c_{p,w\ell}} \cdot \delta M_{wl} \\
&\quad - \frac{U_{\ell+g} - M_{wl} \cdot u_{w(\ell-g)}(T_0)}{(M_{ag} \cdot c_{V,ag} + M_{wg} \cdot c_{V,wg} + M_{wl} \cdot c_{V,w\ell})^2} \cdot (c_{V,wg} \cdot \delta M_{wg} + c_{V,w\ell} \cdot \delta M_{wl}) \\
&= -\delta M_{wl} \cdot \left( \frac{u_{w(\ell-g)}(T_0)}{C_{V,\ell+g}} + \frac{U_{\ell+g} - M_{wl} \cdot u_{w(\ell-g)}(T_0)}{C_{V,\ell+g}^2} \cdot (-c_{V,wg} + c_{V,w\ell}) \right) \\
&= \delta M_{wl} \cdot \frac{-u_{w(\ell-g)}(T)}{C_{V,\ell+g}} \\
&= -\delta M_{wl} \cdot \frac{(c_{V,w\ell} - c_{V,wg}) \cdot (T - T_0) + u_{w(\ell-g)}(T_0)}{C_{V,\ell+g}} \\
&= \delta M_{wl} \cdot \frac{-u_{w(\ell-g)}(T)}{C_{V,\ell+g}}
\end{aligned} \tag{A.434}$$

unter Verwendung von

$$\frac{\delta T}{T} = \delta M_{wl} \cdot \frac{-u_{w(\ell-g)}(T)}{C_{V,\ell+g} \cdot T} \tag{A.435}$$

Dann ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 \delta S_{\ell+g} &= C_{V,\ell+g} \cdot \frac{\delta T}{T} + (M_{ag} \cdot R_a + M_{wg} \cdot R_w) \cdot \frac{\delta V_g}{V_g} + \delta M_{w\ell} \cdot (s_{w(\ell-g)} + R_w) \\
 &= C_{V,\ell+g} \cdot \delta M_{w\ell} \cdot \frac{-u_{w(\ell-g)}(T)}{C_{V,\ell+g} \cdot T} + (M_{ag} \cdot R_a + M_{wg} \cdot R_w) \cdot \frac{-\delta M_{w\ell} / \rho_{w\ell}}{V_g} \\
 &\quad + \delta M_{w\ell} \cdot (s_{w(\ell-g)} + R_w) \\
 &= -\frac{u_{w(\ell-g)}}{T} \cdot \delta M_{w\ell} - (M_{ag} \cdot R_a + M_{wg} \cdot R_w) \cdot \frac{1}{\rho_{w\ell} V_g} \cdot \delta M_{w\ell} \\
 &\quad + (s_{w(\ell-g)} + R_w) \cdot \delta M_{w\ell}
 \end{aligned} \tag{A.436}$$

Schliesslich, wird die ideale Gasgleichung verwendet in den Formen

$$\begin{aligned}
 p_{wg} \cdot V_g &= N_{wg} \cdot R \cdot T = M_{wg} \cdot R_w \cdot T \\
 p_g \cdot V_g &= (p_{ag} + p_{wg}) \cdot V_g = (M_{wg} \cdot R_w + M_{ag} \cdot R_a) \cdot T \\
 (M_{wg} \cdot R_w + M_{ag} \cdot R_a) / V_g &= p_g / T
 \end{aligned} \tag{A.437}$$

Dann erhält man schliesslich

$$\begin{aligned}
 \delta S_{\ell+g} &= -\frac{u_{w(\ell-g)}}{T} \cdot \delta M_{w\ell} - \frac{p_g}{\rho_{w\ell} \cdot T} \cdot \delta M_{w\ell} + (s_{w(\ell-g)} + R_w) \cdot \delta M_{w\ell} \\
 &= \frac{\delta M_{w\ell}}{T} \cdot \left[ -u_{w(\ell-g)} - \frac{p_g}{\rho_{w\ell}} + T \cdot (s_{w(\ell-g)} + R_w) \right] \\
 &= \frac{\delta M_{w\ell}}{T} \cdot \left[ -u_{w\ell} + u_{wg} - \frac{p_g \cdot V_\ell}{M_{w\ell}} + T \cdot s_{w(\ell-g)} + R_w \cdot T \right] \\
 &= \frac{\delta M_{w\ell}}{T} \cdot \left[ -u_{w\ell} + u_{wg} - \frac{p_\ell \cdot V_\ell}{M_{w\ell}} + T \cdot s_{w(\ell-g)} + \frac{p_{wg} \cdot V_g}{M_{wg}} \right] \\
 &= \frac{\delta M_{w\ell}}{T} \cdot \left[ -u_{w\ell} - \frac{p_\ell \cdot V_\ell}{M_{w\ell}} + u_{wg} + \frac{p_{wg} \cdot V_g}{M_{wg}} + T \cdot s_{w(\ell-g)} \right] \\
 &= \frac{\delta M_{w\ell}}{T} \cdot \left[ -h_{w\ell} + h_{wg} + T \cdot s_{w(\ell-g)} \right] \\
 &= \frac{\delta M_{w\ell}}{T} \cdot \left[ -h_{w(\ell-g)} + T \cdot s_{w(\ell-g)} \right]
 \end{aligned} \tag{A.438}$$

Nimmt man nun ein Verdampfungsgleichgewicht an:

$$p_{wg} = p_{wg,sat}(T, p_g) \tag{A.439}$$

dann verschwindet die Entropieänderung:

$$\delta S_{\ell+g} = 0 \tag{A.440}$$

und man erhält für das abgeschlossene System:

$$\begin{aligned}
 0 &= -h_{w(\ell-g)} + T \cdot s_{w(\ell-g)} \\
 s_{w(\ell-g)} &= \frac{1}{T} \cdot h_{w(\ell-g)} \\
 &= -\frac{1}{T} \cdot (h_{wg} - h_{w\ell})
 \end{aligned} \tag{A.441}$$

wie zu beweisen war. QED.

#### A.1.7.6. Berechnung des thermodynamischen Potentials im linearen Modell

Das thermodynamische Potential der Kondensatphase lautete, wie in Abschnitt 2.3 hergeleitet:

$$\Phi_{TD,\ell} = U_\ell - TS_\ell - (-p_g V_\ell) - \mu_{wg} N_{w\ell} \quad (\text{A.442})$$

Die darin enthaltenen Funktionen  $U_\ell, S_\ell, V_\ell$  wurden als Funktionen der Systemzustandsgrößen  $T, p_g, p_{wg}, N_{w\ell}$  im linearen Modell zuvor hergeleitet. Zur konkreten Berechnung von  $\Phi_{TD,\ell}$  fehlt also nur das chemische Potential des Wasserdampfes  $\mu_{wg}$ . Als Funktion von Druck und Temperatur berechnet man es am geschicktesten über die Gibbs-Energie des Wasserdampf-Untersystems ( $wg$ ) wie folgt:

$$\begin{aligned} \mu_{wg} &= G_{wg}/N_{wg} \\ &= (U_{wg} - T \cdot S_{wg} + p_{wg} \cdot V_{wg}) / N_{wg} \\ &= (U_{wg} - T \cdot S_{wg} + p_{wg} \cdot V_{wg}) \cdot M_{mol,w} / M_{wg} \\ &\left| \begin{aligned} p_{wg} \cdot V_g &= N_{\#,wg} \cdot kT = N_{wg} \cdot RT \\ &= M_{wg} / M_{mol,w} \cdot RT = M_{wg} \cdot R_w T \\ p_{wg} \cdot v_{wg} &\equiv p_{wg} \cdot V_g / M_{wg} \\ &= R_w \cdot T \end{aligned} \right. \quad (\text{A.443}) \\ &= (u_{wg} - T \cdot s_{wg} + p_{wg} \cdot v_{wg}) \cdot M_{mol,w} \\ &= (u_{wg} - T \cdot s_{wg} + R_w \cdot T) \cdot M_{mol,w} \end{aligned}$$

Es soll nun der explizite Ausdruck für das thermodynamische Potential im linearen Modell gefunden werden, indem die Formeln für Energie, Entropie und chemisches Potential direkt eingesetzt werden. Zuerst wird das chemische Potential eingesetzt:

$$\begin{aligned} \Phi_{TD,\ell}(T, p_g, p_{wg}, M_{w\ell}) &= U_\ell - TS_\ell - (-p_g V_\ell) - \mu_{wg} N_{w\ell} \\ &= U_{free,\ell} + \Delta U_{pores,\ell} - TS_\ell + p_g V_\ell - \mu_{wg} N_{w\ell} \\ &= U_{free,\ell} + \Delta U_{pores,\ell} - TS_\ell + p_g V_\ell - [(u_{wg} - T \cdot s_{wg} + R_w T) \cdot M_{mol,w}] \cdot N_{w\ell} \\ &= U_{free,\ell} + \Delta U_{pores,\ell} - TS_\ell + p_g V_\ell - (u_{wg} - T \cdot s_{wg} + R_w T) \cdot M_{w\ell} \\ &= U_{free,\ell} + \Delta U_{pores,\ell} - TS_\ell + p_g V_\ell - \left( \begin{aligned} &u_{free,w(g-\ell)} + u_{free,w\ell} \\ &-T \cdot (s_{w(g-\ell)} + s_{w\ell}) + R_w T \end{aligned} \right) \cdot M_{w\ell} \quad (\text{A.444}) \\ &= U_{free,\ell} + \Delta U_{pores,\ell} - TS_\ell + p_g V_\ell - \left( \begin{aligned} &u_{free,w(g-\ell)} \cdot M_{w\ell} + U_{free,\ell} \\ &-T \cdot s_{w(g-\ell)} \cdot M_{w\ell} - T \cdot S_\ell \\ &+ R_w T \cdot M_{w\ell} \end{aligned} \right) \\ &= \Delta U_{pores,\ell} + p_g \cdot V_\ell - R_w T \cdot M_{w\ell} - M_{w\ell} \cdot [u_{free,w(g-\ell)} - T \cdot s_{w(g-\ell)}] \\ &= \Delta U_{pores,\ell} + \left[ p_g \cdot \rho_{w\ell}^{-1} - R_w T + u_{free,w(\ell-g)} - T \cdot s_{w(\ell-g)} \right] \cdot M_{w\ell} \end{aligned}$$

Als nächstes müssen die Energiedifferenz  $u_{free,w(\ell-g)}$  und die Entropiedifferenz  $s_{free,w(\ell-g)}$  aus dem linearen Modell eingesetzt werden. Dazu können die zuvor berechneten linearen Formeln

verwendet werden. Die Energiedifferenz berechnet sich wie folgt:

$$\begin{aligned}
 u_{free,w(\ell-g)} &= u_{free,w\ell} - u_{wg} \\
 &= c_{p,free,\ell} \cdot (T - T_0) + u_{free,w(\ell-g)}(T_0, p_{g,0}) \\
 &\quad - (c_{p,wg} - R_w) \cdot (T - T_0) \\
 &= (c_{p,free,w\ell} - c_{p,wg} + R_w) \cdot (T - T_0) + u_{free,w(\ell-g)}(T_0, p_{g,0})
 \end{aligned} \tag{A.445}$$

Analog erhält man für die Entropiedifferenz:

$$\begin{aligned}
 s_{w(\ell-g)} &= s_{w\ell} - s_{wg} \\
 &= c_{p,free,\ell} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + s_{free,w(\ell-g)}(T_0, p_{g,0}, p_{wg,sat}) \\
 &\quad - c_{p,wg} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + R_w \cdot \ln\left(\frac{p_{wg}}{p_{wg,0}}\right) \\
 |p_{wg,0} &= p_{wg,sat} \\
 &= (c_{p,free,w\ell} - c_{p,wg}) \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + R_w \cdot \ln\left(\frac{p_{wg}}{p_{wg,sat}}\right) \\
 &\quad + s_{free,w(\ell-g)}(T_0, p_{g,0}, p_{wg,sat})
 \end{aligned} \tag{A.446}$$

Einsetzen in das thermodynamische Potential liefert schliesslich

$$\begin{aligned}
 \Phi_{TD,\ell}(T, p_g, p_{wg}, M_{w\ell}) &= \Delta U_{pores,\ell} + \left[ p_g \cdot \rho_{w\ell}^{-1} - R_w T + u_{free,w(\ell-g)} - T \cdot s_{w(\ell-g)} \right] \cdot M_{w\ell} \\
 &= \Delta U_{pores,\ell} \\
 &\quad + \left[ \begin{aligned} &p_g \cdot \rho_{w\ell}^{-1} - R_w T \\ &+ (c_{p,free,w\ell} - c_{p,wg} + R_w) \cdot (T - T_0) + u_{free,w(\ell-g)}(T_0, p_{g,0}) \\ &- T \cdot (c_{p,free,w\ell} - c_{p,wg}) \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - R_w T \cdot \ln\left(\frac{p_{wg}}{p_{wg,sat}}\right) \\ &- T \cdot s_{free,w(\ell-g)}(T_0, p_{g,0}, p_{wg,sat}) \end{aligned} \right] \cdot M_{w\ell}
 \end{aligned} \tag{A.447}$$

Schliesslich kann man noch die zuvor berechneten Energiedifferenzen am Referenzpunkt einsetzen:

$$\begin{aligned}
 s_{free,w(\ell-g)}(T_0, p_{g,0}, p_{wg,sat}) &= -r(T_0, p_{g,0}, p_{wg,sat}) / T_0 \\
 u_{free,w(\ell-g)}(T_0) &= R_w \cdot T_0 - r(T_0, p_{g,0}) - p_{g,0} / \rho_{w\ell} \\
 \Rightarrow \\
 \Phi_{TD,\ell} &= \Delta U_{pores,\ell} \\
 &\quad + \left[ \begin{aligned} &p_g \cdot \rho_{w\ell}^{-1} - R_w T + (c_{p,free,w\ell} - c_{p,wg} + R_w) \cdot (T - T_0) \\ &+ R_w \cdot T_0 - r(T_0, p_{g,0}) - p_{g,0} / \rho_{w\ell} \\ &- T \cdot (c_{p,free,w\ell} - c_{p,wg}) \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - R_w T \cdot \ln\left(\frac{p_{wg}}{p_{wg,sat}}\right) \\ &- T \cdot (-r(T_0, p_{g,0}, p_{wg,sat}) / T_0) \end{aligned} \right] \cdot M_{w\ell}
 \end{aligned} \tag{A.448}$$

und nach Vereinfachung erhält man das gesuchte Kondensationspotential im linearen Modell:

$$\begin{aligned} \Phi_{TD,\ell}(T, p_g, p_{wg}, M_{w\ell}) &= \Delta U_{pores,\ell} \\ &+ \left[ (p_g - p_{g,0}) \cdot \rho_{w\ell}^{-1} - R_w T \cdot \ln \left( \frac{p_{wg}}{p_{wg,sat}} \right) \right. \\ &+ (c_{p,free,w\ell} - c_{p,wg}) \cdot (T - T_0) - T \cdot (c_{p,free,w\ell} - c_{p,wg}) \cdot \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) \\ &\left. + r(T_0, p_{g,0}) \cdot \left( \frac{T}{T_0} - 1 \right) \right] \cdot M_{w\ell} \end{aligned} \quad (A.449)$$

Der Ausdruck wird schliesslich kolossal einfach, wenn man das thermodynamische Potential nur bei der Referenztemperatur  $T_0$  und Referenzdruck  $p_0$  betrachtet. Man erhält dann nämlich:

$$\Phi_{TD,\ell}(T_0, p_{g0}, p_{wg}, M_{w\ell}) = \Delta U_{pores,\ell} - R_w T_0 \cdot \ln \left( \frac{p_{wg}}{p_{wg,sat}} \right) \cdot M_{w\ell} \quad (A.450)$$

oder als Funktion der relativen Luftfeuchte:

$$\Phi_{TD,\ell}(T_0, p_{g0}, \varphi, M_{w\ell}) = \Delta U_{pores,\ell} - R_w T_0 \cdot \ln(\varphi) \cdot M_{w\ell} \quad (A.451)$$

Zur Kontrolle des berechneten Ausdruckes kann man die Verdampfungsgleichgewichtsbedingung heranziehen. Verdampfungsgleichgewichte für eine gegebene relative Luftfeuchte  $\varphi$  und Referenzbedingungen  $p_{g0}$ ,  $T_0$  stellen sich bei den Minima des thermodynamischen Potentials bezüglich der Kondensatwassermasse  $M_{w\ell}$  ein:

$$\begin{aligned} \partial \Phi_{TD} / \partial M_{w\ell} &= 0 \\ \Leftrightarrow \partial (\Delta U_{pores,\ell}) / \partial M_{w\ell} - R_w T \cdot \ln(\varphi) &= 0 \\ \Leftrightarrow \partial (\Delta U_{pores,\ell}) / \partial (V_{w\ell} \cdot \rho_{w\ell}) - R_w T \cdot \ln(\varphi) &= 0 \\ \Leftrightarrow \partial (\Delta U_{pores,\ell}) / \partial V_{w\ell} \cdot \rho_{w\ell}^{-1} - R_w T \cdot \ln(\varphi) &= 0 \\ |p_c = \partial (\Delta U_{pores,\ell}) / \partial V_{w\ell} \\ \Leftrightarrow p_c \cdot \rho_{w\ell}^{-1} - R_w T \cdot \ln(\varphi) &= 0 \\ \Leftrightarrow p_c = \rho_{w\ell} R_w T \cdot \ln(\varphi) \end{aligned} \quad (A.452)$$

Dies ist in der Tat die wohlbekannte Kelvin-Gleichung. Der einfache Ausdruck für das thermodynamische Potential unter Referenzbedingungen ist offenbar richtig. QED. (Zur Kontrolle des vollständigen Ausdrucks für das thermodynamische Potential wurde eine MathCAD-Beispielrechnung mit variablem Druck  $p_g$  und variabler Temperatur  $T$  durchgeführt. Die Ergebnisse waren identisch.)

### A.1.8. Prozessdynamik von Einzelmolekülen

Wie im Haupttext beschrieben, kann die Sorption von Wasser im weitesten Sinne als Diffusions-Reaktionsprozess aufgefasst werden. In den folgenden beiden Abschnitten wird die Herleitung der Diffusions- und Reaktionskinetik nach Atkins (2006, Kap.22-24) zusammenfassend beschrieben und auf die hier physikalisch vorliegenden Fälle angewandt. In Abschnitt A.1.8.1 wird zunächst nur der Reaktionsprozess, als eine einzelne zu überwindende Potentialbarriere dargestellt. In Abschnitt A.1.8.2 wird der Diffusionsprozess durch eine zusätzliche zu überwindende Potentialbarriere berücksichtigt.

**A.1.8.1. Der Reaktionsprozess**

Zur Beschreibung des Reaktionsprozesses werden zunächst folgende Definitionen getroffen. Die molare Konzentration zweier Komponenten  $A$  und  $B$  wird (konsistent mit der hier gegebenen Nomenklatur) wie folgt definiert:

$$[A] \equiv N_A/V, \quad [B] \equiv N_B/V \quad \left[ \text{mol}/\text{m}^3 \right] \quad (\text{A.453})$$

Eine zeitlich ablaufende Reaktion (am Beispiel der Verbindung zweier Komponenten  $A$ ,  $B$ ) sei schematisch gegeben durch



Unter Verwendung stöchiometrischer Koeffizienten (siehe nachfolgendes Beispiel) schreibt man auch:

$$v_{\text{stoich},A} \cdot A + v_{\text{stoich},B} \cdot B \leftrightarrow v_{\text{stoich},AB} \cdot AB \quad (\text{A.455})$$

Für die quantitative Beschreibung wird eine Reaktionslaufzahl  $\xi$  definiert:

$$\begin{aligned} dN_A/dt &= -v_{\text{stoich},A} \cdot d\xi/dt; \quad dN_B/dt = -v_{\text{stoich},B} \cdot d\xi/dt; \\ dN_{AB}/dt &= v_{\text{stoich},AB} \cdot d\xi/dt \end{aligned} \quad (\text{A.456})$$

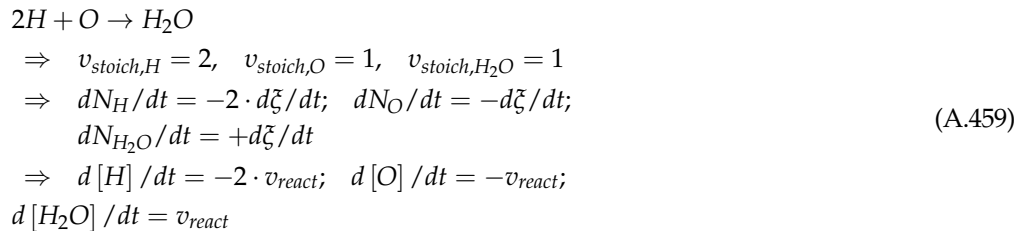
Für die volumenbezogene Beschreibung wird schliesslich noch eine Reaktionsgeschwindigkeit  $v_{\text{react}}$  wie folgt definiert:

$$v_{\text{react}} = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} \quad (\text{A.457})$$

Damit ergeben sich die Konzentrationsänderungen bei einer ablaufenden chemischen Reaktion wie folgt:

$$\begin{aligned} d[A]/dt &= \frac{1}{V} \cdot v_{\text{stoich},A} \cdot d\xi/dt = v_{\text{react}} \cdot v_{\text{stoich},A} \\ d[B]/dt &= v_{\text{react}} \cdot v_{\text{stoich},B} \\ d[AB]/dt &= v_{\text{react}} \cdot v_{\text{stoich},AB} \end{aligned} \quad (\text{A.458})$$

Zur Veranschaulichung ein willkürliches Beispiel:



Die Reaktionsgeschwindigkeit ist eine Funktion von den Konzentrationen und den thermodynamischen Zustandsgrössen:

$$v_{\text{react}} = f([A], [B], [AB], T, \dots) \quad (\text{A.460})$$



Im einfachsten Fall ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zu den Konzentrationen der Ausgangsprodukte:

$$v_{\text{react}} = k_{\text{react}} \cdot [A]^{v_{\text{stoich},A}} \cdot [B]^{v_{\text{stoich},B}} \quad (\text{A.461})$$

In der Formel wurde als Proportionalitätsfaktor die Reaktionsrate  $k_{\text{react}}$  definiert. Eine Rückreaktion  $[A], [B] \rightarrow [AB]$  wurde hier vernachlässigt. Bei einer Gleichgewichtsreaktion gibt es diese natürlich; hier soll jedoch eine hysteretische Reaktion bei deutlichem Ungleichgewicht betrachtet werden; diese verläuft im Wesentlichen in einer Richtung, nämlich auf das Gleichgewicht hin.

Für den Fall, dass zwei unterschiedliche Atome der Sorten  $A$ ,  $B$  miteinander reagieren, mit stöchiometrischen Koeffizienten

$$v_{\text{stoich},A} = v_{\text{stoich},B} = 1 \quad (\text{A.462})$$

lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit nach Atkins (2006, Gl. 24.19) aus molekularer Stosstheorie wie folgt ableiten:

$$\begin{aligned} v_{\text{react}} &= P \cdot \sigma \cdot \underbrace{\left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \cdot N_{\text{avogadro}} \cdot e^{-\frac{\epsilon_a}{kT}}}_{k_{\text{react}}} \cdot [A] \cdot [B] \\ &= P \cdot \sigma \cdot \underbrace{\left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \cdot N_{\text{avogadro}} \cdot [A] \cdot [B]}_{Z_{AB}} \cdot e^{-\frac{\epsilon_a}{kT}} \end{aligned} \quad (\text{A.463})$$

$$\sigma \equiv \pi \cdot (r_A + r_B)^2$$

$$\mu \equiv M_A \cdot M_B / (M_A + M_B)$$

Aus der Formel lässt wie dargestellt ein Faktor  $k_{\text{react}}$  herauslösen; dieser ist die Reaktionsratenkonstante, unabhängig von den Konzentrationen  $[A]$  und  $[B]$ . Alternativ lässt sich der Faktor  $Z_{AB}$  herauslösen, dieser ist definiert als „Anzahl Stöße / (Volumen \* Zeit)“.

Als weitere Größen tauchen die Temperatur  $T$ , die reduzierte Molekülmasse  $\mu$ , und der Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  auf. Der Letztere ist (als Stoßquerschnitt) geometrisch eine Kreisfläche mit einem Radius entsprechend Summen der Radien der Einzelatomen  $A$ ,  $B$ . Dieser einfache Wirkungsquerschnitt wird noch um den „sterischen“ Faktor  $P$  verkleinert, welcher u.a. berücksichtigt, dass die Reaktion bei einem Stoss nur bei geeigneter Orientierung der Moleküle zueinandereinander stattfindet.

Der exponentielle Faktor  $\exp(-\epsilon_a/kT)$  enthält die Energieabhängigkeit der Reaktionsquerschnitte: Die Wahrscheinlichkeit, dass es bei einem Stoss zu einer Reaktion kommt, verhält sich entsprechend einem Boltzmann-Term: Entsprechend der Temperatur muss die kinetische Energie  $\epsilon$  von zwei stoßenden Einzelatomen der Sorten  $A$  und  $B$  höher als die Aktivierungsenergie  $\epsilon_a$  sein, um die Aktivierungsenergie zu überwinden.

Es sollen kurz die für die Herleitung von Atkins entscheidenden Annahmen wiedergegeben werden:

- Nur die kinetische Energie aus der Relativgeschwindigkeit im Schwerpunktsystem steht für eine Reaktion zur Verfügung. Der Zusammenhang zwischen Relativgeschwindigkeit  $v_{\text{rel}}$  und zur Verfügung stehender Energie  $\epsilon$  ist gegeben durch

$$\epsilon(v_{\text{rel}}) = \frac{1}{2} \cdot \mu \cdot v_{\text{rel}}^2 \quad (\text{A.464})$$

- Die Verteilung der Relativgeschwindigkeit im idealen Gas (geschwindigkeits- oder energieabhängig) genügt der Maxwell-Verteilung.

$$f_{\text{maxwell}}'(v_{\text{rel}}) dv_{\text{rel}} = f_{\text{maxwell}}(\varepsilon) \cdot d\varepsilon \propto \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \quad (\text{A.465})$$

- Von der Relativgeschwindigkeit steht (bei einem dezentralen Stoss inelastischer Kugeln) nur diejenige Komponente zur Verfügung, welche in Richtung der Verbindungslinie zwischen den Molekülen liegt, in demjenigen Moment, in welchem sich die Moleküle berühren. Dies lässt sich durch eine Energieabhängigkeit des Reaktionsquerschnittes beschreiben:

$$\begin{aligned} \varepsilon < \varepsilon_a &\Rightarrow \sigma(\varepsilon) = 0 \\ \varepsilon >> \varepsilon_a &\Rightarrow \sigma(\varepsilon) = \sigma \\ \sigma(\varepsilon) &= \left(1 - \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon}\right) \cdot \sigma \end{aligned} \quad (\text{A.466})$$

Die oben angegebene Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich dann aus folgendem Integral (Atkins, 2006, Gl. 24.11):

$$v_{\text{react}} = P \cdot N_{\text{avogadro}} \cdot [A] \cdot [B] \cdot \int_0^\infty f_{\text{maxwell}}(\varepsilon) \cdot \sigma(\varepsilon) \cdot v_{\text{rel}}(\varepsilon) \cdot d\varepsilon \quad (\text{A.467})$$

Die Reaktionsratenkonstante ergibt sich entsprechend:

$$k_{\text{react}} = P \cdot N_{\text{avogadro}} \cdot \int_0^\infty f_{\text{maxwell}}(\varepsilon) \cdot \sigma(\varepsilon) \cdot v_{\text{rel}}(\varepsilon) \cdot d\varepsilon \quad (\text{A.468})$$

In der Regel steckt in dem energieabhängigen Reaktionsquerschnitt  $\sigma(\varepsilon)$  und dem sterischen Faktor  $P$  die gesamte Mikrophysik der atomaren bzw. molekularen Wechselwirkung. Ferner ergeben sich abgewandelte Geschwindigkeitsverteilungen  $f(\varepsilon)$  z.B. in der kondensierten Phase oder an Oberflächen mit einem unbewegten Reaktionspartner (Oberflächenmolekül) usw. Um zu einer verallgemeinerten Beschreibung der Reaktionskinetik zu gelangen, muss das Integral im Prinzip mit veränderten Funktionen integriert werden. Dabei kann jedoch generell davon ausgegangen werden, dass auch bei anderer funktionaler Abhängigkeit des Wirkungsquerschnittes  $\sigma(\varepsilon)$  weiterhin gelten muss, dass die beim Stoss zur Verfügung stehende kinetische Energie grösser sein muss, als die Aktivierungsenergie der Reaktion:

$$\varepsilon < \varepsilon_a \Rightarrow \sigma(\varepsilon) = 0 \quad (\text{A.469})$$

Nach der Ausführung des Integrals wird allgemein eine Reaktionsgeschwindigkeit vom folgenden Typ erwartet:

$$v_{\text{react}} = \text{Pot}(T) \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_a}{kT}\right) \cdot [A]^{v_{\text{stoich},A}} \cdot [B]^{v_{\text{stoich},B}} \quad (\text{A.470})$$

bzw. eine Reaktionsratenkonstante:

$$k_{\text{react}} = \text{Pot}(T) \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_a}{kT}\right) \quad (\text{A.471})$$

wobei  $\text{Pot}(T)$  eine Potenzfunktion der Temperatur ist (im Prinzip mit mehreren Summanden  $\sum_i a_i \cdot T^{b_i}$ , in der Regel dürfte jedoch ein Summand ausreichend sein). Der Exponentialfaktor aus der Maxwell Energieverteilung (allgemeiner, aus der thermischen Energieverteilung) der

Moleküle) bleibt bei der Integration erhalten. Für die einfache stosskinetische Herleitung ergibt sich in der Tat (Atkins, 2006, Gl.24.2, 24.3a)

$$Pot(T) = const \cdot \sqrt{T} \quad (A.472)$$

Geht man davon aus, dass sich die Potenzfunktion  $Pot(T)$  nicht mehr durch ein einfaches mikromechanisches Modell herleiten lässt, so kann man sie als einen Parameter der (empirisch gemessenen) Reaktionsgeschwindigkeit annehmen.

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit setzt sich aus der  $T$  - Abhängigkeit der Potenzfunktion und der  $T$  - Abhängigkeit des Exponentialfaktors zusammen:

$$\begin{aligned} \frac{dv_{react}}{dT} &= \underbrace{\frac{dPot(T)}{dT} \cdot [A] \cdot [B] \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon_a}{kT}\right)}_{(dv_{react}/dT)_{pot}} + \underbrace{Pot(T) \cdot [A] \cdot [B] \cdot \left(\frac{\epsilon_a}{kT^2}\right) \exp\left(-\frac{\epsilon_a}{kT}\right)}_{(dv_{react}/dT)_{exp}} \\ \frac{(dv_{react}/dT)_{pot}}{(dv_{react}/dT)_{exp}} &= \frac{dPot(T)/dT}{Pot(T)} \cdot \frac{kT^2}{\epsilon_a} = \frac{T \cdot dPot(T)/dT}{Pot(T)} \cdot \frac{k}{\epsilon_a} \end{aligned} \quad (A.473)$$

Für die Potenzfunktion in der einfachen stosskinetischen Herleitung ergibt sich aus diesem Ausdruck die folgende Abschätzung:

$$\begin{aligned} Pot(T) &= const \cdot \sqrt{T} \\ \Rightarrow \frac{T \cdot dPot(T)/dT}{Pot(T)} &= \frac{T \cdot const \cdot 0.5/\sqrt{T}}{const \cdot \sqrt{T}} = \frac{0.5 \cdot \sqrt{T}}{\sqrt{T}} = 0.5 \\ \Rightarrow \frac{(dv_{react}/dT)_{pot}}{(dv_{react}/dT)_{exp}} &= 0.5 \cdot \frac{kT}{\epsilon_a} \end{aligned} \quad (A.474)$$

Bis auf einen Faktor der Größenordnung Eins entspricht also das Verhältnis der Temperaturabhängigkeiten dem Faktor  $\epsilon_a/kT$ . Man kann vermuten, dass auch für andere Potenzfunktionen  $Pot(T)$  das Verhältnis der Temperaturabhängigkeiten von Potenzfaktor und exponentiellem Faktor im Wesentlichen durch  $\epsilon_a/kT$  gegeben ist.

Es soll für die zeitabhängig hysteretischen Reaktionen davon ausgegangen werden, dass die Energiebarriere  $\epsilon_a$  größer sein muss, als die thermische Anregungsenergie  $kT$ , damit es zu einer deutlichen Verzögerung der Reaktion kommt. Man gewinnt also die folgende Abschätzung:

$$kT < \epsilon_a \Rightarrow (dv_{react}/dT)_{pot} < (dv_{react}/dT)_{exp} \quad (A.475)$$

Damit kann man für die Reaktionsrate genähert schreiben:

$$k_{react} = A_{arrhenius}(T_0) \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon_a}{kT}\right) \quad (A.476)$$

Dies ist die bekannte Arrhenius-Gleichung (Atkins, 2006, Gl. 22.31) für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsrate mit den beiden Parametern: Anregungsenergie  $\epsilon_a$  und einem konstanten Vorfaktor  $A_{arrhenius}(T_0)$ , bei Referenztemperatur  $T_0$ .

Als Anwendungsbeispiel für einen Feuchtesorptionsprozess sei die in Abschnitt 3.1.4 genauer beschriebene Reaktion betrachtet: Chemische Bindung eines Wassermoleküls an einer Silikatoberfläche. Befindet sich ein Wasserfilm auf der Oberfläche, dann findet die Hydratation / Chemisorption aus der flüssigen Phase heraus statt. Die Dichte der an der Oberfläche anliegenden Wassermoleküle, welche für die Reaktion zur Verfügung stehen, ist konstant. Ebenfalls konstant ist die materialabhängige Zahl  $N_{centers}$  der Hydratations- bzw. Reaktionszentren.

Je nach Fortschritt des Hydratationsprozesses sind einige Reaktionszentren bereits hydratisiert, einige noch nicht. Die zeitabhängige Zahl der noch freien Reaktionszentren  $N_{free\ centers}$  bestimmt dann die Reaktionsgeschwindigkeit.

$$N_{centers} = N_{free\ centers}(t) + N_{hydrated}(t) \quad (A.477)$$

$N_{hydrated}$  gibt die Zahl der bereits hydratisierten Reaktionszentren an. Hier kann man nun die folgende Differentialgleichung für die Reaktion schreiben:

$$\begin{aligned} N_{wl} + N_{free\ centers} &\rightarrow N_{hydrated} \\ -\frac{dN_{free\ centers}}{dt} &= \frac{dN_{hydrated}}{dt} = v_{react} = N_{free\ centers} \cdot A_{arrhenius} \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon_a}{kT}\right) \\ -\frac{dN_{free\ centers}}{dt} &= N_{free\ centers} \cdot k_{react}(T) \end{aligned} \quad (A.478)$$

Der feste Parameter  $A_{arrhenius}$  ist in der Regel als empirische Grösse anzusehen. Er variiert ausserdem noch abhängig davon, ob man ein festes Materialvolumen wählt, oder ob man mit spezifischen Grössen  $N_{centers}/V$  oder mit  $N_{centers}/A$  rechnet usw. Der Exponent  $\epsilon_a$  korrespondiert mit einer einfach verständlichen Grösse, nämlich mit der Aktivierungsenergie. In Abschnitt 3.1.4 wird eine Aktivierungsenergie von 0.34 eV für die Hydratationsenergie angegeben.<sup>156</sup> Für das Verhältnis  $kT/\epsilon_a$  berechnet man für bei Referenztemperatur  $20^\circ\text{C} = 293\text{ K}$ :

$$\begin{aligned} k &\equiv 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}; \quad e \equiv 1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \\ T &= 20^\circ\text{C} = 293 \text{ K} \\ \epsilon_a &= 0.34 \text{ eV} = 5.447 \times 10^{-20} \text{ J} \\ \Rightarrow kT/\epsilon_a &= 0.074 \end{aligned} \quad (A.479)$$

Die thermische Energie  $kT$  ist in diesem Fall also deutlich kleiner als die Aktivierungsenergie  $\epsilon_a$ , sodass eine Temperaturabhängigkeit nach der Arrhenius - Gleichung zu erwarten ist. Darüberhinaus ist eine zeitabhängige Hysteresis zu erwarten, weil die Überwindung dieser Barriere nur sehr langsam erfolgen kann.

Bei einem kleinen Verhältnis  $kT/\epsilon_a$  ist der nicht hydratisierte Zustand ein metastabiler Zustand, welcher erst nach sehr langer bzw. unendlicher Zeit in den stabilen hydratisierten Zustand übergeht.

Die sich für das Beispiel ergebende Differentialgleichung ist nach der Definition von Atkins (2006, Kap.22.3) eine Reaktion „erster Ordnung“, weil auf der rechten Seite die veränderliche Stoffmenge  $N_{free\ centers}$  als einfacher Faktor auftritt. (Stünde auf der rechten Seite ein quadratischer Faktor  $N_{free\ centers}^2$ , so wäre es eine Reaktion „zweiter Ordnung“.) Die Gleichung erster Ordnung lässt sich einfach integrieren und man erhält

$$\begin{aligned} \frac{dN_{free\ centers}}{N_{free\ centers}} &= -k_{react} \cdot dt \\ \ln\left(\frac{N_{free\ centers}(t)}{N_{free\ centers}(t_0)}\right) &= -k_{react} \cdot (t - t_0) \\ N_{free\_centers}(t) &= N_{free\ centers}(t_0) \cdot e^{-k_{react}(T) \cdot (t-t_0)} \end{aligned} \quad (A.480)$$

<sup>156</sup> Genaugenommen werden im Beispiel von Abschnitt 3.1.4 zwei Aktivierungsenergien für zwei mögliche Reaktionswege angegeben. In einem solchen Fall dominiert natürlich der Reaktionsweg mit der kleineren Energiebarriere bzw. Aktivierungsenergie.

Der Chemisorptionsmechanismus führt also zu einer exponentiellen Annäherung des Nichtgleichgewichtszustandes an den Gleichgewichtszustand, in welchem (bei vernachlässigter Rückreaktion, d.h. bei vernachlässigter Dehydratation) alle freien Plätze hydratisiert sind. Die Zeitkonstante für den exponentiellen Verlauf, bei welcher die Anzahl der freien Plätze sich um den Faktor  $1/e$  vermindert, ist  $\tau = 1/k_{\text{react}}$ .

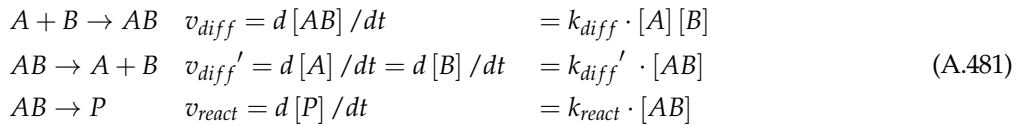
#### A.1.8.2. Der Diffusions-Reaktionsprozess

Im nächsten Schritt soll nun der in Abschnitt 2.5.1 dargestellte Fall des kombinierten Diffusions-Reaktionsprozesses untersucht werden. Auch dieser Fall ist in Atkins (2006, Kap. 24.2) beschrieben. Dort wird der Diffusionsprozess einfach als Annäherung zweier Moleküle dargestellt. Es gibt 3 Prozesse:

- Die Moleküle kommen zusammen (Diffusion)
- Die Moleküle gehen wieder auseinander (Rückdiffusion)
- Die Moleküle reagieren chemisch (Reaktion)

Wie schon im vorangegangenen Abschnitt, wird die chemische Reaktion als hysteretische Nichtgleichgewichtsreaktion angesehen und es gibt keine Rückreaktion.

Die entsprechenden Reaktionen und zugehörigen Raten sind dann (Atkins, 2006, Gl. 24.20a-c):



Der Zustand  $A + B$  bezeichnet ein Paar von räumlich getrennten Molekülen. Der Zustand  $AB$  bezeichnet direkt nebeneinander liegende Moleküle  $A$  und  $B$ , welche reagieren können. Für die Diffusion wird eine Diffusionsgeschwindigkeit  $v_{\text{diff}}$  bzw. eine Diffusionsratenkonstante  $k_{\text{diff}}$  eingeführt. Formel lassen sich dann Diffusion und Reaktion in gleicher Weise behandeln. Ähnlich wie die Reaktionsratenkonstante kann auch die Diffusionsratenkonstante aus einem einfachen Modell auf molekularer Ebene abgeleitet werden. Atkins (2006, Kap. 24.2.b) betrachtet den Fall, dass in einer Lösung Moleküle auf eine Reaktionszone mit einem Radius  $R^*$  hin diffundieren, wobei die Moleküle, sobald sie dort ankommen, sofort reagieren, d.h. innerhalb von  $R^*$  ist die Konzentration  $[AB]$  Null. Es wird die Diffusionsgleichung

$$\begin{aligned}
 D_A \cdot \nabla^2 [A](\vec{x}, t) &= \partial [A](\vec{x}, t) / \partial t \\
 D_B \cdot \nabla^2 [B](\vec{x}, t) &= \partial [B](\vec{x}, t) / \partial t
 \end{aligned}
 \tag{A.482}$$

in radialsymmetrischer Form gelöst. Die Reaktionsrate ergibt sich aus dem Diffusionsfluss in den kugelförmigen Bereich mit Radius  $R^*$ . Für die gesuchte Diffusionsratenkonstante ergibt sich dann:

$$k_{\text{diff}} = 4\pi \cdot R^* \cdot (D_A + D_B) \cdot N_{\text{Avogadro}} \tag{A.483}$$

Werden die Diffusionskonstanten durch eine „Stokes-Einstein-Gleichung“ angenähert:

$$D_A = \frac{kT}{6\pi\eta \cdot R_A}; \quad D_B = \dots / R_B \tag{A.484}$$

und Molekülradien, sowie Reaktionszonenradien in etwa gleich gesetzt:

$$R_A \approx R_B \approx R^* \tag{A.485}$$

so ergibt sich als Ergebnis eine Abschätzung der Diffusionsratenkonstante wie folgt (Atkins, 2006, Gl. 24.35):

$$k_{diffusion} = \frac{8 \cdot k \cdot N_{avogadro} \cdot T}{3 \cdot \eta} = \frac{8 \cdot R \cdot T}{3 \cdot \eta} \quad (A.486)$$

wobei  $\eta$  die Viskosität des Fluids ist. Die Diffusionsrate ist also bei temperaturunabhängiger Viskosität proportional zur Temperatur. Diese Gleichung (temperaturabhängige Diffusionsrate) kann mit der im vorigen Abschnitt diskutierten Arrhenius-Gleichung verglichen werden. Im Prinzip beinhalten sowohl Diffusion als auch Reaktion die Überwindung einer Energiebarriere: Bei der Diffusion sind es eine oder viele kleinere Barrieren. Auch der Diffusionsweg selbst stellt eine Barriere dar. Daher taucht als Temperaturabhängigkeit der Diffusionsrate ein Potenzterm der Temperatur ( $T^1$ ) auf. Bei der zuvor betrachteten chemischen Reaktion war es eine grosse Barriere. Daher dominierte bei der Reaktionsrate der exponentielle Term  $\exp(-\epsilon_{a, reaction}/kT)$ .

Es soll schliesslich nun dargestellt werden, dass auch der Diffusionsprozess genau analog zum Reaktionsprozess behandelt werden kann. Die Arrhenius-Gleichung liefert die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsrate unter der Annahme, dass die Aktivierungsenergiebarriere  $\epsilon_{a, reaction}$  temperaturunabhängig ist. Führt man eine geeignete temperaturabhängige Diffusionsenergiebarriere  $\epsilon_{a, diffusion}(T)$  ein, so lässt sich auch die Diffusionsrate in Form einer Arrhenius-Gleichung schreiben, mit konstantem (temperaturunabhängigem) Vorfaktor  $A_{arrhenius, diffusion}$  und einem Exponentialfaktor, welcher die Temperaturabhängigkeit der Reaktion beschreibt. Dies soll jetzt demonstriert werden. Mit der folgenden Umformung:

$$\begin{aligned} k_{diffusion} &= \frac{8 \cdot R \cdot T}{3 \cdot \eta} \\ &= \frac{8 \cdot R \cdot T_{scale} \cdot T/T_{scale}}{3 \cdot \eta}; \quad e = 2.718 \approx 3 \\ &= \frac{8 \cdot R \cdot T_{scale}}{3 \cdot \eta} \cdot \exp(\ln(T/T_{scale})) \\ &= \frac{8 \cdot R \cdot T_{scale}}{3 \cdot \eta} \cdot \exp\left(-\frac{kT \cdot \ln(T_{scale}/T)}{kT}\right) \end{aligned} \quad (A.487)$$

erhält man:

$$\begin{aligned} k_{diffusion} &= A_{arrhenius, diffusion} \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon_{a, diffusion}(T)}{kT}\right) \\ \epsilon_{a, diffusion}(T) &= kT \cdot \ln\left(\frac{T_{scale}}{T}\right) \\ A_{arrhenius, diffusion} &= \frac{8 \cdot R \cdot T_{scale}}{3 \cdot \eta} \end{aligned} \quad (A.488)$$

also die Form einer Arrhenius-Gleichung. Die Frage verbleibt, wie die willkürlich eingeführte Temperatur  $T_{scale}$  definiert werden soll. Man kann fordern, dass die Arrhenius-Konstanten von Rückdiffusion und Reaktion einander gleich sein sollen. Dann kann man direkt aus dem Vergleich der Energiebarrierenhöhen:  $\epsilon_{a, reaction}$  und  $\epsilon'_{a, diffusion}$  die Stärke des Rückdiffusionsprozesses bzw. des Reaktionsprozesses miteinander vergleichen. Unter diesen Annahmen gilt:

$$\begin{aligned} A_{arrhenius, diffusion}' &= A_{arrhenius, reaction} \\ \Rightarrow T_{scale} &= A_{arrhenius, reaction} \cdot \frac{3 \cdot \eta}{8 \cdot R} \\ \Leftrightarrow T_{scale} &= A_{arrhenius, reaction} \cdot \frac{T}{k_{diffusion}} \end{aligned} \quad (A.489)$$

und die Höhe der Diffusionsenergiebarriere ist damit eindeutig bestimmt in der Form

$$\varepsilon_{a,diffusion}'(T) = kT \cdot \ln \left( \frac{A_{arrhenius, reaction}}{k_{diffusion}} \right) \quad (A.490)$$

Das sich ergebende einheitlich mit Energiebarrieren behandelte Diffusions-Reaktions-System ist in Abbildung 170 dargestellt. Das darin eingefügten Beispiel ist wiederum der Hydratationsprozess an der Festkörperoberfläche, welcher schon bei dem reinen Reaktionsprozess betrachtet wurde.

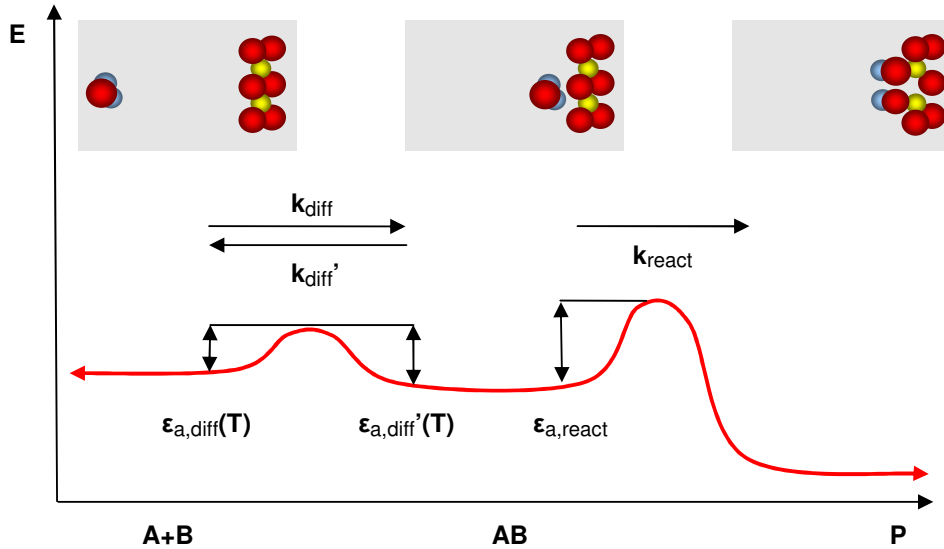


Abbildung 170. Diffusions-Reaktionsprozess in einheitlicher Beschreibung durch Transportprozesse über Energiebarrieren. Als Beispiel ist eine Hydratation an einer Festkörperoberfläche dargestellt.

Für das Beispiel ergibt sich konkret:

$$\begin{aligned} [A] &= \frac{\text{Mol freies Wasser}}{\text{Volumen}} = \frac{\text{freie Wassermoleküle}}{\text{Volumen} \cdot N_{avogadro}} \\ [B] &= \frac{\text{freie Reaktionszentren}}{\text{Oberfläche} \cdot N_{avogadro}} \\ [AB] &= \frac{\text{freie Reaktionszentren mit angelagertem Wassermolekül}}{\text{Oberfläche} \cdot N_{avogadro}} \\ [P] &= \frac{\text{Besetzte (hydratisierte) Reaktionszentren}}{\text{Oberfläche} \cdot N_{avogadro}} \end{aligned} \quad (A.491)$$

Es sollen nun die drei Transportprozesse: Diffusion, Rückdiffusion und Reaktion zu einem resultierenden Diffusions-Reaktionsprozess zusammengesetzt werden. Dabei muss für den Zwischenzustand AB eine Steady-State-Näherung angenommen werden. Es gilt (Atkins, 2006, Gl. 24.21):

$$0 = \frac{d[AB]}{dt} = v_{diff} - v_{diff}' - v_{react} \quad (A.492)$$

Aus diesen Voraussetzungen ergibt sich durch triviale Umformung für die resultierende Reaktionsgleichung:

$$A + B \rightarrow \dots \rightarrow P$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_{diff+react} \cdot [A] \cdot [B] \quad (\text{A.493})$$

Es können also zwei hintereinanderliegende Barrieren zu einer gemeinsamen Barriere mit einer effektiven Ratenkonstante  $k_{diff+react}$  zusammengefasst werden. Die Ratenkonstante ist gegeben durch (Atkins, 2006, eq. 24.23):

$$k_{diff+react} = \frac{k_{react} \cdot k_{diff}}{k_{react} + k_{diff}'} \quad (\text{A.494})$$

mit den folgenden zwei Grenzfällen: Befindet sich das System im Zustand  $AB$ , und ist die Reaktionsenergiebarriere  $\epsilon_{a, reaction}$  grösser als die Rückdiffusionsbarriere  $\epsilon'_{a, diffusion}$ , dann ist die Reaktionsgeschwindigkeit insgesamt durch die Aktivierungsenergiebarriere bestimmt und es ergibt sich ein reaktionskontrollierter Prozess:

$$k_{react} \ll k_{diff}' \Rightarrow k_{diff+react} = k_{react} \quad (\text{A.495})$$

Im umgekehrten Fall, in welchem die Diffusionsbarriere grösser ist als die Reaktionsbarriere, wird die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses durch die Diffusionsrate bestimmt. Unter der zusätzlichen Annahme, dass die Diffusionsbarrieren für Diffusion und Rückdiffusion in etwa gleich sind, ergibt sich für den diffusionskontrollierten Prozess:

$$k_{react} \gg k_{diff}' \approx k_{diff} \Rightarrow k_{diff+react} = k_{diff}' \quad (\text{A.496})$$

Für das in dieser Arbeit untersuchte Wassersorptionsverhalten kann davon ausgegangen werden, dass die Chemisorption ein reaktionskontrollierter Prozess ist, die Physisorption hingegen ein diffusionskontrollierter Prozess.

Geht man wieder wie im vorangegangenen Abschnitt [A.1.8.1](#) davon aus, dass die Anzahl  $[B]$  der freien Reaktionszentren entsprechend dem Reaktionsfortschritt zeitabhängig ist und die Anzahl der zur Verfügung stehenden Wassermoleküle  $[A]$  nicht, so erhält man wieder das Exponentialgesetz:

$$N_{free\ centers}(t) = N_{free\ centers}(t_0) \cdot e^{-k_{diff+react}(T) \cdot (t-t_0)} \quad (\text{A.497})$$

nur mit einer veränderten, kleineren Reaktionsratenkonstante, welche zusätzlich zur Reaktionsbarriere auch die Diffusionsbarriere berücksichtigt.

### A.1.9. Prozessdynamik: Erweiterung auf Molekülgruppen

Der in Abschnitt [A.1.8](#) dargestellte Arrhenius-Ansatz mit der Kontrolle der Reaktionsgeschwindigkeit durch eine Energiebarriere wie auch das einbezogene Beispiel betraf Reaktionen zwischen einzelnen Molekülen.

Er soll nun auf die Verwendung beliebiger thermodynamischer Systeme verallgemeinert werden. Dabei stellt sich heraus, dass der Arrhenius-Ansatz für den Diffusions - Reaktionsprozess auch auf grössere Molekülgruppen anwendbar ist. Es muss dann jedoch die Zahl der mit der Umgebung wechselwirkenden Moleküle in den Gleichungen berücksichtigt werden. Im nächsten Schritt kann man die Energie durch das thermodynamische Kondensationspotential ersetzen.



Während qualitativ also die Herangehensweise gleich bleibt, ergibt sich quantitativ ein erheblicher Unterschied, insofern die thermische Fluktuation der Molekülgruppe nun sehr oft nicht ausreicht, um die relativ hohe Potentialbarriere zu überwinden. Man erhält also für solche Gruppeneffekte meistens keine zeitabhängige Hysteresis, sondern metastabile Zustände.

Für die Herleitung wird zunächst das einzelne Molekül auf mikroskopischer Ebene nochmals genauer betrachtet. Danach wird es als thermodynamisches System angesehen, welches sich im Temperaturgleichgewicht mit der Umgebung befindet und eine Energiefluktuation  $kT$  besitzt. Dieser Ansatz wird dann erweitert auf Molekülgruppen mit einer zu berechnenden Gesamt-Energiefluktuation. Aufgrund der Fluktuationen kommt es zu einer Überwindung der Energiebarriere bzw. allgemein der Barriere des thermodynamischen Kondensationspotentials. Das für die Reaktionsrate erhaltene Ergebnis wird schliesslich noch mit einer anderen unabhängigen Literaturquelle verglichen, nämlich mit den theoretischen Grundlagen der Monte-Carlo-Simulation.

#### A.1.9.1. Das Einzelmolekül als mikroskopisches System

Es wird von einem Wassermolekül ausgegangen, welches sich in einem Potentialfeld bewegt, in Wechselwirkung mit anderen Molekülen oder Oberflächen. In einem räumlich kleinen Gebiet mit mehr oder weniger konstanter potentieller Energie (z.B. innerhalb der Diffusionszone) genügt die Verteilung der dort vorhandenen Moleküle der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung. Der Ort des Moleküls sei bis auf das molekülspezifische Volumen  $V_{\#} = V_{\ell} / N_{\#,w\ell}$  festgelegt. Seine mittlere kinetische Energie ist ebenfalls festgelegt, sie beträgt  $3/2 kT$ , aufgrund des thermischen Austausches mit der Umgebung. Damit liegt auch sein mittleres Geschwindigkeitsquadrat fest. Das so definierte System „Molekül am Ort  $x$  mit Temperatur  $T$ “ hat nun eine berechenbare Energie und eine Entropie. (Freiheitsgrade für Schwingung und Rotation werden in der folgenden Betrachtung vorübergehend vernachlässigt.)

Die Mikrozustände des so beschriebenen Systems, also Punkte auf einem gleichförmigen Gitter im Impulsraum  $p_x, p_y, p_z$  oder im Geschwindigkeitsraum  $v_x, v_y, v_z$ , sind jeweils mit einer Boltzmann-Wahrscheinlichkeit besetzt. Daraus ergibt sich die durchschnittliche Geschwindigkeit:

$$\begin{aligned}
 \bar{v} &= \frac{\sum_{xi,yi,zi} v \cdot e^{-\frac{E_{pot}(\vec{x}) + E_{kin}(v_x, v_y, v_z)}{kT}}}{\sum_{xi,yi,zi} e^{-\frac{E_{pot}(\vec{x}) + E_{kin}(v_x, v_y, v_z)}{kT}}} \\
 &\approx \frac{\iiint v \cdot N_v \cdot e^{-\frac{E_{pot} + E_{kin}(\vec{v})}{kT}} dv_x dv_y dv_z}{\iiint N_v \cdot e^{-\frac{E_{pot} + E_{kin}(\vec{v})}{kT}} dv_x dv_y dv_z} \\
 &= \frac{\int_0^{\infty} v \cdot N_v \cdot 4\pi v^2 \cdot e^{-\frac{E_{pot} + 1/2 M \cdot v^2}{kT}} dv}{\int_0^{\infty} N_v \cdot 4\pi v^2 \cdot e^{-\frac{E_{pot} + 1/2 M \cdot v^2}{kT}} dv} \\
 &= \int_0^{\infty} v \cdot f_{maxwell}(v) \cdot dv
 \end{aligned} \tag{A.498}$$

Dabei ist  $N_v$  die Anzahldichte der Mikrozustände im Geschwindigkeitsraum. Ist diese konstant,

ergibt sich schliesslich die Maxwell-Verteilung der Geschwindigkeiten:

$$\begin{aligned}
 f_{\text{maxwell}}(v) &= \frac{N_v \cdot 4\pi v^2 \cdot e^{-\frac{E_{\text{pot}} + 1/2 M \cdot v^2}{kT}}}{\int_0^\infty N_v \cdot 4\pi v^2 \cdot e^{-\frac{E_{\text{pot}} + 1/2 M \cdot v^2}{kT}} dv} \\
 &= \left[ v^2 \cdot e^{-\frac{1/2 M \cdot v^2}{kT}} \right] / \left[ \int_0^\infty v^2 \cdot e^{-\frac{1/2 M \cdot v^2}{kT}} dv \right] \\
 &= \left[ v^2 \cdot e^{-\frac{M \cdot v^2}{2kT}} \right] / \left[ \sqrt{\pi} / \left( 4 \cdot \sqrt{\frac{M}{2kT}} \right)^3 \right] \\
 &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\pi \sqrt{\pi}}{\pi \sqrt{\pi}} \cdot \left( \frac{M}{2kT} \right)^{3/2} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{M \cdot v^2}{2kT}} \\
 &= 4\pi \cdot \left( \frac{M}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{M \cdot v^2}{2kT}}
 \end{aligned} \tag{A.499}$$

Dies Ergebnis ist identisch mit (Atkins, 2006, Gl. 21.6). Die Geschwindigkeitsverteilung lässt sich schliesslich wie bekannt in eine Energieverteilung umrechnen:

$$\begin{aligned}
 f_{\text{maxwell}}(v) \cdot dv &= f_{\text{maxwell}}(E_{\text{kin}}) \cdot dE_{\text{kin}} \\
 \Leftrightarrow f_{\text{maxwell}}(v) &= f_{\text{maxwell}}(E_{\text{kin}}) \cdot dE_{\text{kin}} / dv \\
 dE_{\text{kin}} / dv &= d \left( \frac{1}{2} \cdot M \cdot v^2 \right) / dv = M \cdot v \\
 \Rightarrow f_{\text{maxwell}}(E_{\text{kin}}) &= f_{\text{maxwell}}(v) / (M \cdot v) \\
 \Rightarrow f_{\text{maxwell}}(E_{\text{kin}}) &= \frac{4\pi}{M} \cdot \left( \frac{M}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot v \cdot e^{-\frac{M \cdot v^2}{2kT}} \\
 &= \frac{4\pi}{M} \cdot \left( \frac{M}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot E_{\text{kin}}}{M}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{kin}}}{kT}} \\
 &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{E_{\text{kin}}}}{(kT)^{3/2}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{kin}}}{kT}} \\
 &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{kT} \cdot \sqrt{\frac{E_{\text{kin}}}{kT}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{kin}}}{kT}}
 \end{aligned} \tag{A.500}$$

Zur Kontrolle kann diese Energieverteilung mit der kinetischen Energie multipliziert und dann integriert werden. Für den Erwartungswert der kinetischen Energie (ohne Schwingung und

Rotationsfreiheitsgrade) muss sich der bekannte Wert  $3/2 kT$  ergeben:

$$\begin{aligned}
 & \int_0^{\infty} E_{kin} \cdot f_{\text{maxwell}}(E_{kin}) dE_{kin} \\
 &= \int_0^{\infty} E_{kin} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{kT} \cdot \sqrt{\frac{E_{kin}}{kT}} \cdot e^{-\frac{E_{kin}}{kT}} \cdot dE_{kin} \\
 &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{(kT)^{3/2}} \cdot \int_0^{\infty} (E_{kin})^{3/2} \cdot e^{-\frac{E_{kin}}{kT}} \cdot dE_{kin} \quad (\text{A.501}) \\
 &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{(kT)^{3/2}} \cdot \frac{\Gamma(5/2)}{(1/kT)^{5/2}}; \quad \Gamma = \text{gamma function} \\
 &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot kT \cdot \Gamma(5/2) \\
 & \left| \Gamma(5/2) = \Gamma(2 + 1/2) = \frac{(2 \cdot 2)! \cdot \sqrt{\pi}}{2! \cdot 2^{2 \cdot 2}} = \frac{4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot \sqrt{\pi}}{2 \cdot 2^4} = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \right. \\
 &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot kT \cdot \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \\
 &= \frac{3}{2} \cdot kT
 \end{aligned}$$

Die Energieverteilung ist in Abbildung 171 dargestellt. Wie man sieht, hat die kinetische Energie-

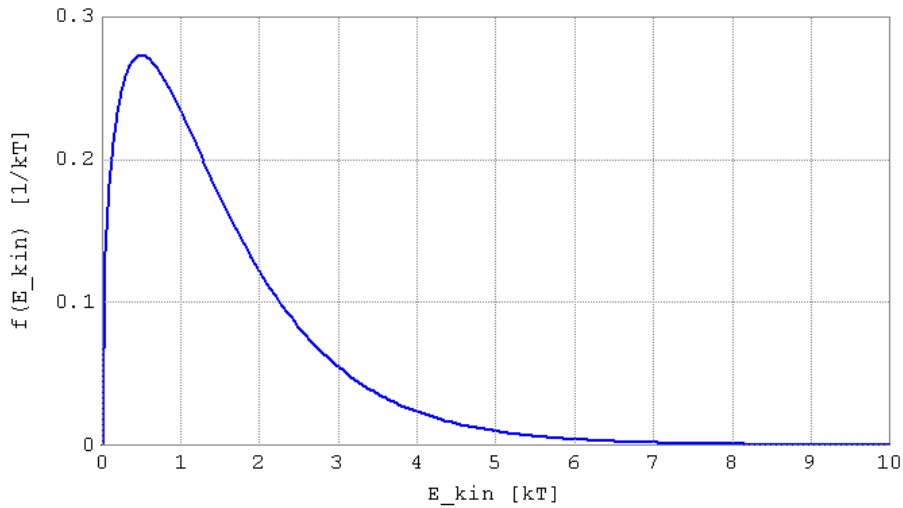


Abbildung 171. Maxwell'sche Verteilung der kinetischen Energie

verteilung offenbar ihr Maximum bei  $i = 1/2$ , d.h. bei der Energie  $1/2 kT$ . Der Mittelwert liegt wie berechnet bei  $3/2 kT$ . Die Gesamtwahrscheinlichkeit, dass eine Energie von  $5 kT$  und höher erreicht wird, ist bereits klein.

Die berechnete Energieverteilung kann schliesslich auch angewendet werden, um den zuvor beschriebenen Übergang aufgrund der Arrhenius-Gleichung zwischen den Zuständen zu illustrieren (siehe Abbildung 172.) Für einen gegebenen „Versuch“, d.h. bei einem Stoss mit dem

Reaktionspartner  $B$  können nur die Moleküle  $A$ , welche eine ausreichend hohe kinetische Energie haben, die Barriere überwinden. Als nächstes soll genauer untersucht werden, in welcher Form

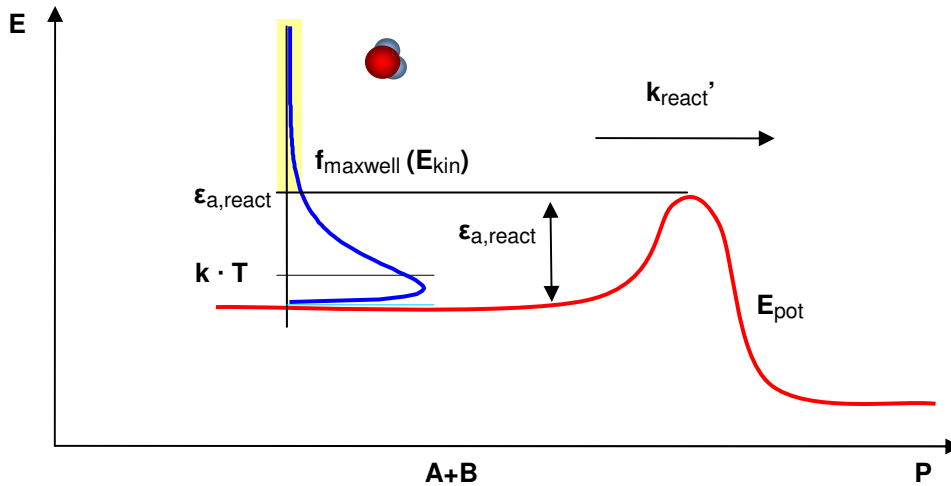


Abbildung 172. Aktivierungsenergie und Reaktionsprozess: Nur die Moleküle mit kinetischen Energien oberhalb von  $\epsilon_{a, \text{reaction}}$  im oberen Teil der kinetischen Energieverteilung (gelb markiert) nehmen am Reaktionsprozess teil.

das diffundierende Molekül selbst ein thermodynamisches System ist.

#### A.1.9.2. Das Einzelmolekül als thermodynamisches System

Für ein thermodynamisches System muss es zunächst eine Fundamentalgleichung  $S(U, \dots)$  geben, mit  $(U, \dots)$  als makroskopischen Größen. Der Zustand des Moleküls hängt von seinem Ort  $x$  ab, darüber hinaus hat es noch eine frei wählbare Geschwindigkeit  $v$ , die jedoch mit der Energie  $U$  als makroskopischer Zustandsgröße zusammenhängt. Als Fundamentalgleichung muss also gegeben sein durch:  $S(U, x)$ .

Erlaubt man zwischen dem Molekül und dem Umgebungssystem einen Energieaustausch, so kommt es zu einem thermisch fluktuierenden Wert der Energie. Es stellt sich jedoch ein Gleichgewichts-Erwartungswert gemäss dem Temperaturgleichgewicht ein. Dieser Gleichgewichts-Erwartungswert ist

$$\begin{aligned} U_{\text{molecule}} &= U_{\text{pot, molecule}}(x) + U_{\text{therm, molecule}} \\ U_{\text{therm, molecule}} &= f/2 \cdot kT \end{aligned} \quad (\text{A.502})$$

wobei die Freiheitsgrade  $f$  sowie die thermische und potentielle Energie bereits in Abschnitt A.1.5 eingeführt wurden. Im vorangegangenen Abschnitt war vereinfachend die kinetische Energie ( $f = 3$ ) mit der thermischen Energie identifiziert worden ( $E_{\text{kin, molecule}} = U_{\text{therm, molecule}}$ ). Hier soll mit beliebigem  $f$  gerechnet werden.

Bei dem Molekül als Einzelsystem ist die tatsächliche thermische Energie deutlich von dem Mittelwert unterschieden. Nach der zuvor betrachteten Maxwell'schen Energieverteilung ist z.B. die Standardabweichung der kinetischen Energie in der gleichen Größenordnung, wie die kinetische Energie selbst.

Für den Erwartungswert der thermischen Energie des Moleküls lässt sich nichtsdestoweniger eine zugehörige Entropie ausrechnen. Diese Rechnung soll zu illustrativen Zwecken gezeigt werden.

Der Hauptsatz lautet:

$$\begin{aligned}
 U_{\text{molecule}} &= U_{\text{pot,molecule}}(x) + \underbrace{f/2 \cdot kT}_{U_{\text{therm,molecule}}} \\
 dU_{\text{molecule}} &= T \cdot dS_{\text{molecule}} + \vec{P} \cdot d\vec{X} \\
 \vec{X} = x &\Rightarrow \vec{P} = \partial U_{\text{molecule}} / \partial x = dU_{\text{pot,molecule}} / dx = -F \\
 dU_{\text{molecule}} &= T \cdot dS_{\text{molecule}} - F \cdot dx
 \end{aligned} \tag{A.503}$$

wobei  $F$  die mechanische Kraft auf das Molekül infolge des Gradienten der potentiellen Energie ist. Verbleibt man wie zuvor in der Diffusionszone innerhalb einer Region mit nahezu konstanter potentieller Energie, so ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 F \cdot \delta x &= 0 \quad \Rightarrow \\
 \delta S_{\text{molecule}} &= \delta U_{\text{molecule}} / T(U_{\text{molecule}}, x) \\
 T(U_{\text{molecule}}, x) &= \frac{U_{\text{therm,molecule}}}{f/2 \cdot k} = \frac{U_{\text{molecule}} - U_{\text{pot}}(x)}{f/2 \cdot k}
 \end{aligned} \tag{A.504}$$

Integration ergibt für die Entropie des Moleküls:

$$\begin{aligned}
 S_{\text{molecule}}(U_{\text{molecule}}, x) &= S_{\text{molecule}}(U_{\text{molecule},0}, x) + \int_{U_0}^U \frac{1}{T(U')} dU' \\
 &= S_{\text{molecule}}(T_0) + \int_{U_0}^U \frac{f/2 \cdot k}{U' - U_{\text{pot,molecule}}(x)} dU' \\
 &= S_{\text{molecule}}(T_0) + \frac{f}{2} \cdot k \cdot \ln(U' - U_{\text{pot,molecule}}(x)) \Big|_{U_0}^U \\
 &= S_{\text{molecule}}(T_0) + \frac{f}{2} \cdot k \cdot (\ln(U_{\text{therm,molecule}}) - \ln(U_{\text{therm,molecule},0})) \\
 &= S_{\text{molecule}}(T_0) + \frac{f}{2} \cdot k \cdot \ln\left(\frac{f}{2} \cdot k \cdot (T - T_0)\right) \\
 &= \frac{f}{2} \cdot k \cdot \ln\left(\frac{f}{2} \cdot k \cdot T\right) + \text{const}(T_0)
 \end{aligned} \tag{A.505}$$

Der erhaltene Ausdruck für die Entropie eines Moleküls muss auch als Sonderfall erhalten werden können, wenn man die berechneten Entropien eines Vielteilchensystems durch die Gesamtzahl der Moleküle teilt. Der Vergleich soll für das Van-der-Waals-Fluid (Abschnitt 2.1.1) nachfolgend durchgeführt werden. Die thermische Energie pro Molekül ergibt sich zu

$$\begin{aligned}
 U &= c_w \cdot N_w \cdot RT - a \cdot N_w^2 / V = U_{\text{therm}} + U_{\text{pot}} \\
 U_{\text{therm,molecule}} &= U_{\text{therm}} / N_{\#,w} = U_{\text{therm}} / (N_w \cdot N_{\text{avogadro}}) \\
 &= c_w \cdot R \cdot T / N_{\text{avogadro}} \\
 &= c_w \cdot k \cdot T
 \end{aligned} \tag{A.506}$$

wobei jetzt wieder  $a_w$ ,  $b_w$  und  $c_w$  als Van-der-Waals-Parameter des Wassers eingeführt werden. Die Entropie pro Molekül ergibt sich aus der Entropie des Vielteilchensystems (vgl. Abschnitt 2.1.1.3):

$$S = N_w \cdot R \cdot \ln\left(\left(\frac{U}{N_w} + \frac{a_w \cdot N_w}{V}\right)^{c_w} \cdot \left(\frac{V - b_w \cdot N_w}{N_w}\right)\right) + S_0(V_0, U_0) \tag{A.507}$$

$$\begin{aligned}
S_{\text{molecule}} &= S / (N_w \cdot N_{\text{avogadro}}) \\
&= k \cdot \left[ c_w \cdot \ln \left( \frac{U}{N_w} + \frac{a_w \cdot N_w}{V} \right) + \ln \left( \frac{V - b_w \cdot N_w}{N_w} \right) \right] \\
&\quad + S_{\text{molecule}} \left( \frac{V_0}{N_w}, \frac{U_0}{N_w} \right) \\
&= c_w \cdot k \cdot \ln(U_{\text{therm}}) + k \cdot \ln \left( \frac{V}{N_w} - b_w \right) + S_{\text{molecule}} \left( \frac{V_0}{N_w}, T_0 \right) \\
&= c_w \cdot k \cdot \ln(c_w \cdot k \cdot T) + \cancel{\ln(N_{\text{avogadro}})} + \text{const}(V/N_w) \\
&\quad + \text{const}(V_0/N_w, T_0)
\end{aligned}$$

Abschliessend verallgemeinert man, indem man den Van-der-Waals-Parameter  $c_w$  durch  $f/2$  ersetzt:

$$S_{\text{molecule}} = \frac{f}{2} \cdot k \cdot \ln \left( \frac{f}{2} \cdot k \cdot T \right) + \text{const} \left( \frac{V}{N_w} \right) + \text{const} \left( \frac{V_0}{N_w}, T_0 \right) \quad (\text{A.508})$$

Man sieht, dass hier im Unterschied zur vorangegangenen Rechnung ein Term  $\text{const}(V/N_w)$  hinzukommt, welcher das Volumen pro Mol bzw. das Volumen pro Teilchen bezeichnet: Die Entropie nimmt zu, wenn sich das Teilchen in einem grösseren Raumgebiet  $V$  aufhalten kann. Nimmt man wie bei der vorangegangenen Rechnung ein festes Raumvolumen pro Teilchen an, dann sind die Ergebnisse beider Rechnungen identisch. QED.

Das Wassermolekül kann also als ein System mit definierter Energie und Entropie angesehen werden.

Es soll nun die Reaktion bzw. die Überwindung der Potentialbarriere betrachtet werden. Man nehme an, dass dabei die Änderung der Entropie vernachlässigt werden kann, d.h.  $dS \approx 0$  bzw.  $S = \text{const}$ . Sicherlich ist das der Fall für eine Reaktion mit  $kT \ll \epsilon_a$ .<sup>157</sup> Für dieses System muss gemäss den allgemeinen Minimumprinzipien (Abschnitt 2.3) die Energie  $U(x, T)$  minimal werden; sie ist also das thermodynamische Potential. Diese Interpretation zeigt die Figur 173. Das System hat sich physikalisch gegenüber Abschnitt A.1.9.1 nicht verändert, sondern lediglich die Betrachtungsweise: Die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung (zuzüglich der Verteilung der Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade) wird jetzt als „thermische Fluktuation“ bezeichnet. Aufgrund dieser Fluktuation schwankt die Höhe des thermodynamischen Potentials vor und hinter der Barriere. Ist die Fluktuation gross genug, dann kann die Barriere kurzzeitig verschwinden und das System (konkret das Molekül) überwindet die Barriere.

Anstelle anzunehmen, dass die Entropie konstant ist, kann man bei dem hier betrachteten „1-Molekül-System“ auch annehmen, dass die Temperatur  $T$  konstant ist, da die Umgebung als Temperaturreervoir angesehen werden kann:  $T = \text{const}$ .<sup>158</sup> Dann gilt als Extremalprinzip, dass die freie Energie  $F = U - TS$  minimal wird.

Da die Entropie des Moleküls wie zuvor berechnet eine rein temperaturabhängige Funktion ist (abgesehen von dem Term  $V/N_w$ ), sind in diesem Fall offensichtlich Temperatur und die Entropie gleichzeitig konstant. Demzufolge müssen beide Minimierungsprinzipien (Energieminimum und

<sup>157</sup> Die Annahme, dass der Erwartungswert der Entropie während der Reaktion konstant bleibt ( $dS = 0$ ), ist nicht allgemein zutreffend: Das Molekül erfährt bei der Reaktion starke kurzreichweitige Kräfte entsprechend der Aktivierungsenergiebarriere; während der kurzen Reaktionszeit wird es sich ausserdem thermisch nicht mit der Umgebung abgleichen. Während der Reaktion ist daher vielmehr die Gesamtenergie konstant. Im Moment der Überwindung der Barriere hat das Molekül daher eine kleinere Entropie und eine kleinere Temperatur. Dies wurde im mikroskopischen Bild ja auch berücksichtigt; auf der Barriere ist die Energieverteilung der Moleküle durch den Schwanz der Maxwell'schen Energieverteilung gegeben. In dem hier vorliegenden thermodynamischen Bild müsste dies im Prinzip berücksichtigt werden durch eine Entropie  $S(U, x)$ , welche nicht konstant in  $x$  ist.

<sup>158</sup> Betreffend den Moment der Reaktion gelten für die Konstanz der Temperatur natürlich die gleichen Einschränkungen wie zuvor für die Konstanz der Entropie.

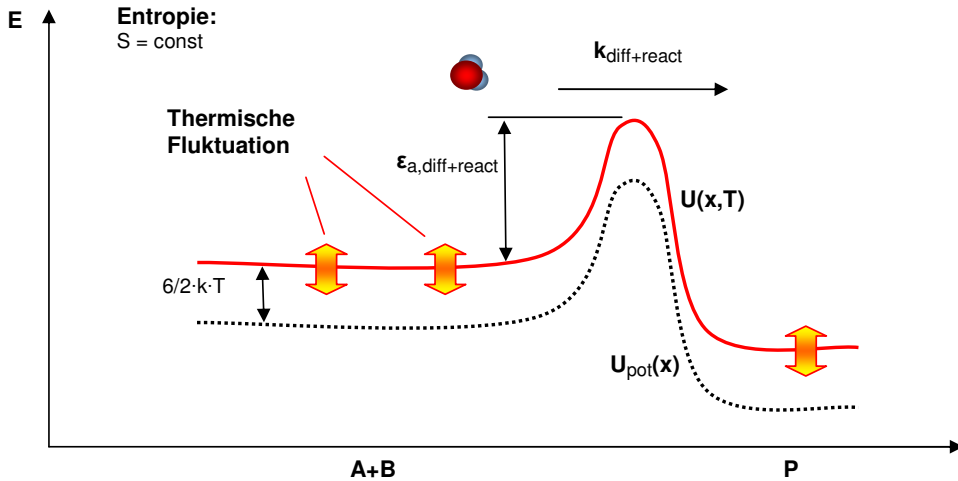


Abbildung 173. Überwindung einer Energiebarriere bei einem Diffusions - Reaktionsprozess. Für  $S = 0$  oder auch  $S = \text{const}$  ist die Energie minimal; die Energiebarriere muss daher durch thermische Fluktuation überwunden werden.

Minimum der freien Energie) gleichzeitig gelten bzw. äquivalent sein. In der Tat, für konstante Temperatur und Entropie ist die Differenz  $T \cdot S$  zwischen Energie und freier Energie nur eine Konstante. Auch die Höhe der Barriere für die Energie und für die freie Energie ist dann identisch. Die Situation im Bild der freien Energie ist in Figur 174 dargestellt. Die physikalisch messbare Grösse ist die Reaktionsrate  $k_{\text{diff+react}}$ . Diese muss sich unabhängig von der modellmässigen Begründung ergeben. Die modellmässige Begründung war im ersten Fall die Überwindung der Potentialbarriere durch die mikroskopische Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung, im zweiten Fall die thermische Fluktuation der Energie um ihren Erwartungswert und im dritten Fall die Fluktuation der freien Energie um ihren Erwartungswert. Es soll von der folgenden zentralen Annahme ausgegangen werden:

*Die Fluktuation von der Energie  $U$  und von jedem aus der Energie abgeleiteten thermodynamischen Potential hat für jeden Freiheitsgrad die Grössenordnung  $kT$ .*

Werden die Fluktuationen für jeden Freiheitsgrad als unabhängig angenommen, addieren sie sich jedoch nicht einfach. Es kann ja auch gegenläufige Fluktuationen geben, z.B. ist die Geschwindigkeit in  $x$  - Richtung gegenüber dem Erwartungswert erhöht und die Geschwindigkeit in  $y$  - Richtung ist gegenüber dem Erwartungswert erniedrigt. Die gleichen Überlegungen müssen auch für Systeme mit mehr Freiheitsgraden angewendet werden und werden daher im Folgenden diskutiert.

#### A.1.9.3. Molekülgruppen als thermodynamische Systeme

Bei Übergängen von einem System, welches aus mehreren Teilchen besteht, ergeben sich ebenfalls unabhängige Fluktuationen für jeden Freiheitsgrad und dazu noch für jedes Teilchen. Die Anzahl der Freiheitsgrade des Mehrteilchensystems ergibt sich damit allgemein zu

$$f = f_{\text{molecule}} \cdot N_{\#} \quad (\text{A.509})$$

Dabei ist  $N_{\#}$  definiert als die absolute Teilchenzahl, welche sich aus der molaren Teilchenzahl wie folgt ergibt:

$$N_{\#} = N_{\text{avogadro}} \cdot N \quad (\text{A.510})$$

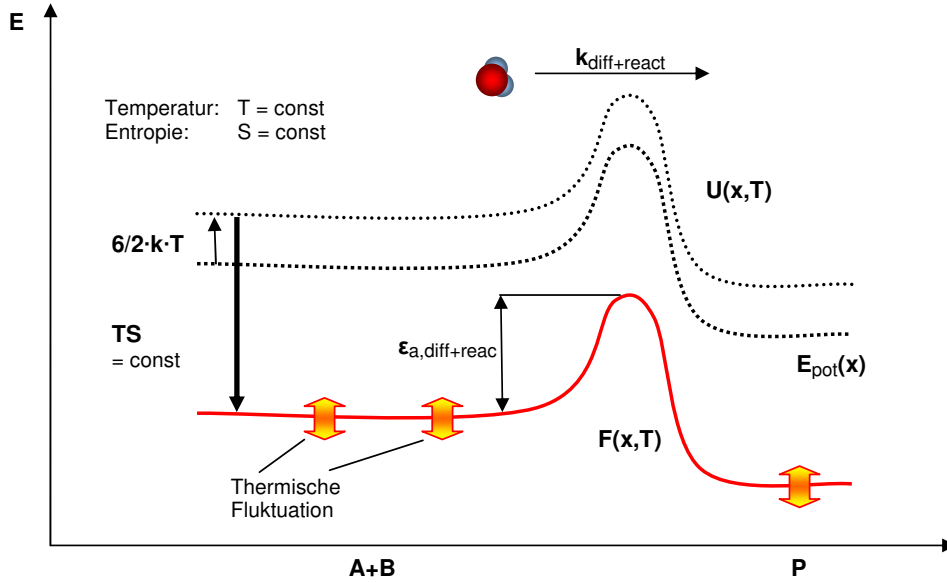


Abbildung 174. Überwindung einer Barriere der freien Energie bei einem Reaktionsprozess. Für  $T = \text{const}$  ist die freie Energie minimal; die freie Energiebarriere muss durch thermische Fluktuation überwunden werden. Ist zusätzlich  $S = \text{const}$ , so ist die Funktion der freien Energie gegenüber der Energiefunktion lediglich verschoben.

Für Wasser wird pauschal angenommen:<sup>159</sup>

$$f_{\#,w} = f_w \cdot N_{\#,w} = 6 \cdot N_{\#,w} \quad (\text{A.511})$$

Dabei bezeichnet nun  $f_{\#,w}$  die Gesamtzahl der Freiheitsgrade einer Gruppe von Wassermolekülen. Es sollen nun die zu den Freiheitsgraden gehörigen Fluktuationen der thermodynamischen Potentiale berechnet werden. Wären die kinetische Energie bzw. die Potentiale jedes Freiheitsgrades unabhängig voneinander Gauss-normalverteilt, unabhängig von den anderen Freiheitsgraden, dann könnte man mit der Gauss'schen Fehlerfortpflanzung rechnen:

$$\begin{aligned} \delta\Phi_{TD} &= \sqrt{\sum_{i=1}^{6 \cdot N_{\#,w}} \delta\Phi_{TD, \text{molecule}, i}^2} \\ &= \sqrt{6 \cdot N_{\#,w} \cdot (k \cdot T)^2} \\ &= \sqrt{6 \cdot N_{\#,w}} \cdot k \cdot T \end{aligned} \quad (\text{A.512})$$

Die Gesamtfluktuation wächst demnach mit der Wurzel der Zahl der Freiheitsgrade:

$$\delta\Phi_{TD} = \sqrt{6 \cdot N_{\#,w}} \cdot kT \quad (\text{A.513})$$

Dies hat insbesondere zur Folge, dass bei den thermodynamischen Potentialen  $U, F, G \dots$  für grosse Teilchenzahlen bzw. für  $N_{\#,w} \approx N_{\text{avogadro}} \gg \gg 1$  die Fluktuationen sehr viel kleiner werden

<sup>159</sup> In Übereinstimmung mit dem Van-der-Waals-Parameter  $c_w = 6$ , also  $f_w = 3$ . Genauer ergibt sich für gasförmiges Wasser  $f_{wg} = 6$  und für flüssiges Wasser  $f_{wl} = 18$ ; man müsste also zwischen Kondensation und Verdampfung unterscheiden, vgl. Abschnitt 2.2.3.1.



als der Absolutwert. Schätzt man die Grösse des Potentials z.B. durch den Erwartungswert der thermischen Energie ab, so sieht man, dass

$$\frac{\delta\Phi_{TD}}{\Phi_{TD}} \approx \frac{\sqrt{6 \cdot N_{\#w}} \cdot kT}{6 \cdot N_{\#w} / 2 \cdot kT} = \frac{2}{\sqrt{6 \cdot N_{\#w}}} \approx \frac{1}{\sqrt{N_{avogadro}}} \lll 1 \quad (\text{A.514})$$

Die exakte Verteilung für die Werte der thermodynamischen Potentiale lässt sich ebenfalls herleiten. Obwohl die Freiheitsgrade teilweise der Maxwell'schen Energieverteilung und teilweise der Energieverteilung der Schwingungs- bzw. Rotationsfreiheitsgrade genügen, ist das sich ergebende thermodynamische Gesamtpotential  $\Phi_{TD}$  gemäss einer Gauss'schen Glockenkurve um den Erwartungswert  $\bar{\Phi}_{TD}$  verteilt, mit Standardabweichung  $\delta\Phi_{TD}$ :

$$f_{\Phi_{TD}}(\Phi_{TD}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\delta\Phi_{TD}} \cdot e^{-\frac{1}{2} \cdot \left( \frac{\Phi_{TD} - \bar{\Phi}_{TD}}{\delta\Phi_{TD}} \right)^2} \quad (\text{A.515})$$

Dieser Ausdruck soll im Rest dieses Abschnitts hergeleitet werden.

Für die gesuchte Verteilung der Gesamtenergie lässt sich der sogenannte „zentrale Grenzwertsatz“ (Bronstein et al., 1989, Kap. 5.1.5.3) bemühen.<sup>160</sup> Dieser lautet wie folgt: Sei

$$X_n \equiv (X_1, \dots, X_i, \dots, X_n) \quad (\text{A.516})$$

ein Vektor, welcher einen Satz von unabhängigen Grössen bzw. Messungen bezeichnet. Im hier vorliegenden Fall sind die  $X_i$  die mikroskopischen Energien, welche zu einem festen Zeitpunkt in jedem Freiheitsgrad  $i$  gespeichert sind. Je nachdem, ob es sich um ein freies oder kondensiertes Moleküle handelt, und ob um einen Bewegungsfreiheitsgrad oder einen Schwingungsfreiheitsgrad usw. hat die Komponente  $X_i$  eine bestimmte individuelle Wahrscheinlichkeitsverteilung. Diese schreibt sich in kumulativer Form:

$$F_i(x) = P(X_i < x) \quad (\text{A.517})$$

bzw. in differentieller Form:

$$f_i(x) \cdot dx = dF_i(x) = P(x < X_i < x + dx) \quad (\text{A.518})$$

woraus sich Erwartungswerten  $EX_i$  und Varianzen  $DX_i$  bzw. Standardabweichungen  $\sqrt{DX_i}$  ergeben, gemäss

$$\begin{aligned} EX_i &= \int_{-\infty}^{\infty} x \cdot f_i(x) \cdot dx \\ DX_i &= \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \cdot f_i(x) \cdot dx \end{aligned} \quad (\text{A.519})$$

Dann kann eine normierte Abweichung der Summe der Grössen definiert werden, wie folgt:

$$Z_n = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - EX_i)}{\sqrt{\sum_{i=1}^n DX_i}} \quad (\text{A.520})$$

Falls die sogenannte „Lindenberg-Bedingung“ erfüllt ist, dass die Abweichungen der einzelnen Messungen bzw. mikroskopischen Grössen in Relation zur Gesamtabweichung hinreichend klein sind, d.h. in grober Formulierung:

$$n \gg 1 \Rightarrow \frac{X_i - EX_i}{\sqrt{\sum_{j=1}^n DX_j}} \ll 1 \quad \forall i \quad (\text{A.521})$$

<sup>160</sup> Englisch „central limit theorem“

dann gilt unabhängig von den Verteilungen  $f_i(x)$  der Einzelkomponenten, dass die Verteilung der normierten Summengrösse  $Z_n$  Gauss - verteilt ist, mit Halbwertsbreite 1 um den Ursprung (Bronstein et al., 1995, Gl. 5.73):

$$\begin{aligned} F_{Z_n}(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \int_{-\infty}^x e^{-\frac{1}{2}t^2} \cdot dt \\ f_{Z_n}(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{1}{2}x^2} \end{aligned} \quad (\text{A.522})$$

Die einzelnen Varianzen  $DX_i$  der Energien pro Freiheitsgrad werden sämtlich durch  $(kT)^2$  abgeschätzt, der Erwartungswert ist ebenfalls wie üblich  $EX_i = kT/2$ . Wenn alle Varianzen gleich gross sind, dann ist die Lindenberg-Bedingung sicherlich erfüllt. Für den hier vorliegenden Fall der Energie einer Gruppe von Wassermolekülen  $w$  ist der Ausdruck  $Z_n$  gegeben durch:

$$\begin{aligned} Z_n &= \frac{\sum_{i=1}^n (E_{f_i} - kT/2)}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (kT)^2}} \\ n &= 6 \cdot N_{\#,w} \end{aligned} \quad (\text{A.523})$$

Dies lässt sich umformen zu:

$$Z_n = \frac{U_w - 6 \cdot N_{\#,w} \cdot kT/2}{\sqrt{6 \cdot N_{\#,w} \cdot kT}} = \frac{U_w - \bar{U}_w}{\sqrt{n \cdot \delta U_{w,i}^2}} \equiv \Delta U_{w,norm} \quad (\text{A.524})$$

Die Grösse  $Z_n$  ist also die Abweichung der Gesamtenergie von ihrem Erwartungswert aufgrund von thermischen Fluktuationen, normiert auf die Summe der Varianzen in den einzelnen Freiheitsgraden. Da hier konkret Energien betrachtet werden, soll diese Grösse nachfolgend als  $\Delta U_{w,norm}$  bezeichnet werden. Ihre Verteilung ist gegeben durch

$$f_{\Delta U_{w,norm}}(\Delta U_{w,norm}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{1}{2} \cdot \Delta U_{w,norm}^2} \quad (\text{A.525})$$

Diese muss nun noch in eine Verteilung der Energie  $U_w$  umgerechnet werden:

$$\begin{aligned} f_{\Delta U_{w,norm}}(\Delta U_{w,norm}) \cdot d(\Delta U_{w,norm}) &= f_{U_w} \cdot d(U_w) \\ \Leftrightarrow f_{U_w} &= f_{\Delta U_{w,norm}} \cdot d(\Delta U_{w,norm}) / dU_w \\ &= f_{\Delta U_{w,norm}} \cdot d\left(\frac{U_w - \bar{U}_w}{\sqrt{n \cdot \delta U_{w,i}^2}}\right) / dU_w \\ &= f_{\Delta U_{w,norm}} \cdot \frac{1}{\sqrt{n \cdot \delta U_{w,i}^2}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{n \cdot \delta U_{w,i}^2}} \cdot \exp\left[-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{U_w - \bar{U}_w}{\sqrt{n \cdot \delta U_{w,i}^2}}\right)^2\right] \end{aligned} \quad (\text{A.526})$$

Ersetzt man nun die Variation der Energie  $U_w$  allgemein durch die Variation eines beliebigen thermodynamischen Potentials  $\Phi_{TD}$ , so ergibt sich die oben postulierte Gauss'sche Glockenkurve mit der richtigen Standardabweichung. QED.

#### A.1.9.4. Monte-Carlo-Simulation von thermodynamischen Systemen

In der sogenannten Monte-Carlo-Simulation chemischer Prozesse auf molekularer Ebene ist die Betrachtungsweise ähnlich zu derjenigen des vorangegangenen Abschnitts. Daher können diese beiden Ansätze miteinander verglichen werden. Die Vorgehensweise der numerischen Monte-Carlo-Simulation ist z.B. dargestellt in (Haider et al., 2007), (Kozubski et al., 2007). Dort ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Einzelmolekül oder ein komplexes Mehrteilchensystem in einem Mikrozustand  $i$  befindet, prinzipiell gegeben durch einen Ausdruck der Form

$$P_i = \frac{\rho_i}{\sum_j \rho_j} \quad (\text{A.527})$$

wobei die Wichtungsfaktoren  $\rho_i$  die nicht normierten und  $P_i$  die normierten Wahrscheinlichkeiten eines Mikrozustandes  $i$  sind. Thermodynamisch wird nun für den Gleichgewichtszustand in der Monte-Carlo-Simulation angenommen:

$$\begin{aligned} P_{eq,i} &= \frac{\rho_{eq,i}}{Z} \\ \rho_{eq,i} &\equiv e^{-\frac{\Phi_i}{kT}} \\ Z &\equiv \sum_j e^{-\Phi_j} \end{aligned} \quad (\text{A.528})$$

Die Grösse  $\Phi_i$  ist das thermodynamische Potential des nicht entarteten Mikrozustandes  $i$  (je nach Umgebungsgleichgewichtsbedingungen also  $U, F, H, \dots$  bei einem Vielteilchensystem.) Die Wichtungsfaktoren  $\rho_{eq,i}$  in der Wahrscheinlichkeitsverteilung sind Boltzmann-Faktoren. Werden nicht alle unabhängigen Zustände  $i$  betrachtet, sondern nur eine repräsentative Untermenge (was numerisch angesichts der unendlichen Zahl von Zuständen stets der Fall ist), so ist im Prinzip noch ein Gewichtungsfaktor zu addieren. Dieser taucht dann bei der Bestimmung der Erwartungswerte makroskopischer Grössen auf. Der Erwartungswert einer makroskopischen Grösse  $A$  ist:

$$\begin{aligned} \bar{A} &= \sum_{\text{all microstates } i} P_i \cdot A_i \\ &= \sum_{\text{representative microstates } i} \Pi_i^{-1} P_i \cdot A_i \end{aligned} \quad (\text{A.529})$$

Der gewählte Gewichtungsfaktor eines repräsentativen Mikrozustandes wird hier mit  $\Pi_i$  bezeichnet. Er hängt von der Wahl des Subsets der Zustände ab. Wird nun eine Gruppe von  $n_i$  Zuständen durch einen repräsentativen Zustand  $i$  mit ähnlichen Grössen vertreten, so ist der Wert von  $\Pi_i$  proportional zu  $1/n_i$ . Ist das Subset der Zustände gleichmässig gewählt (z.B. in äquidistanten Intervallen im Orts- und Geschwindigkeitsraum), dann ist der Gewichtungsfaktor  $\Pi_i$  für alle repräsentativen Zustände  $i$  konstant 1 und kann weggelassen werden. Eine andere, für die numerische Simulation besonders charakteristische Wahl von repräsentativen Zuständen („Sampling“) liegt vor, wenn den wahrscheinlicher auftretenden Zuständen (also Mikrozuständen mit niedrigerem Potential  $\Phi_i$ ) eine grössere Zahl von repräsentativen Zuständen  $i$  zugeordnet wird. Dadurch kann man geschickterweise erreichen, dass

$$\begin{aligned} \Pi_i &= P_i \\ \Rightarrow \bar{A} &= \sum_{\text{representative states } i} A_i \end{aligned} \quad (\text{A.530})$$

Unabhängig vom gewählten Sampling ist die Wahrscheinlichkeit  $P_i$ , dass ein repräsentativer Mikrozustand  $i$  vorliegt. Lediglich die Wahrscheinlichkeit  $P_i/\Pi_i$ , dass sich das System in derjenigen Gruppe von Mikrozuständen befindet, welche durch den repräsentativen Zustand  $i$  vertreten werden, ändert sich abhängig vom Sampling.

Für die Zeitentwicklung, d.h. die Dynamik des Systems lassen sich nun die folgenden Betrachtungen anstellen. Man startet zum Zeitpunkt  $t_0$  nicht mit einem konkreten Anfangszustand  $i$ , sondern

mit einer Anfangs-Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P_i(t_0)$ . Diese Wahrscheinlichkeitsverteilung wird sich dann gemäss einer sogenannten Markov-Kette (Haider et al., 2007, Gl.8) dynamisch ändern:

$$\frac{dP_i}{dt} = -\sum_j W(i \rightarrow j) \cdot P_i + \sum_j W(j \rightarrow i) \cdot P_j \quad (\text{A.531})$$

Hierbei wurden Übergangswahrscheinlichkeiten  $W(i \rightarrow j)$  zwischen den Zuständen eingeführt. Diese hängen physikalisch ab von der intrinsischen Veränderungsgeschwindigkeit des Systems, welche eine Form der Temperatur sein kann, sowie von der Höhe der Übergangsbarrieren zwischen den Systemzuständen (gemäss der Diffusions-Reaktions-Theorie.) Sind ähnliche Mikrozustände zu einem repräsentativen Mikrozustand zusammengefasst, so hängt die Übergangsgeschwindigkeit auch von der Zahl der zusammengefassten Zustände bzw. von den statistischen Gewichten ab.

Für einen stationären Zustand oder gar einen Gleichgewichtszustand des Systems unter entsprechenden stationären bzw. Gleichgewichts-Randbedingungen erhält man als zusätzliche Bedingung:

$$\frac{dP_{stat,i}}{dt} = \frac{dP_{eq,i}}{dt} = 0 \quad (\text{A.532})$$

Es wird nun ein Satz von Übergangswahrscheinlichkeiten  $W(i \rightarrow j)$  gesucht, bei welchen diese Gleichgewichtsbedingungen erfüllt sind. Eine einfache Lösung stellt die Annahme des „detaillierten Gleichgewichtes“ dar (Haider et al., 2007, Gl. 10):

$$\frac{W(i \rightarrow j)}{W(j \rightarrow i)} = \frac{P_{eq,j}}{P_{eq,i}} = \frac{\rho_{eq,j}}{\rho_{eq,i}} = e^{-\frac{\Phi_j - \Phi_i}{kT}} \quad (\text{A.533})$$

Mit dieser Formel wird offensichtlich erreicht, dass im Gleichgewicht jeder Summand auf der rechten Seite der Markov-Gleichungen bereits einzeln verschwindet.

Die Überlegungen sollen nun auf den hier vorliegenden Fall der Diffusions - Reaktionsbarriere angewendet werden. Zunächst sind die Gleichgewichtsbedingungen auch erfüllt bei verschwindenden Übergangswahrscheinlichkeiten:

$$W(i \rightarrow j) = W(j \rightarrow i) = 0 \quad (\text{A.534})$$

Man braucht also nur endliche Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen denjenigen Zuständen zu betrachten, zwischen denen physikalisch auch Übergänge möglich sind.

Bei der Zusammenfassung der Mikrozustände zu repräsentativen Gruppen von Zuständen ändern sich die Übergangswahrscheinlichkeiten gemäss dem statistischen Gewicht der jeweiligen Gruppen. Geht man davon aus, dass für einzelne Mikrozustände  $i$  und  $j$  die Bedingung des detaillierten Gleichgewichtes erfüllt ist, dann kann man die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen Gruppen von Zuständen  $[i]$  und  $[j]$  wie folgt berechnen:

$$\begin{aligned} \text{reference state } i &\Rightarrow \text{microstates } [i] \equiv i_1, i_2, \dots, i_{n_i} \\ \text{reference state } j &\Rightarrow \text{microstates } [j] \equiv j_1, j_2, \dots, j_{n_j} \\ n_i &\equiv \dim([i]), \quad n_j \equiv \dim([j]) \\ P_i &\equiv P_{i_1} = P_{i_2} = \dots; \quad P_j \equiv P_{j_1} = P_{j_2} = \dots \\ P_{[i]} &= n_i \cdot P_i; \quad P_{[j]} = n_j \cdot P_j \end{aligned} \quad (\text{A.535})$$

$$\begin{aligned}
\frac{dP_i}{dt} &= -\sum_{[j]} W(i \rightarrow [j]) \cdot P_i + \sum_{[j]} W([j] \rightarrow i) \cdot P_j \\
&= -\sum_{[j]} n_j \cdot W(i \rightarrow j) \cdot P_i + \sum_{[j]} n_j \cdot W(j \rightarrow i) \cdot P_j \\
\frac{dP_{[i]}}{dt} &= -\sum_{[j]} W([i] \rightarrow [j]) \cdot P_i + \sum_{[j]} W([j] \rightarrow [i]) \cdot P_j \\
&= -\sum_{[j]} n_j \cdot n_j \cdot W(i \rightarrow j) \cdot P_i + \sum_{[j]} n_i \cdot n_j \cdot W(j \rightarrow i) \cdot P_j
\end{aligned}$$

womit sich offensichtlich die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den Teilchengruppen wie folgt aus den Übergangswahrscheinlichkeiten für die Mikrozustände ergeben:

$$W([i] \rightarrow [j]) = n_j \cdot W(i \rightarrow j) = n_i \cdot n_j \cdot W(i \rightarrow j) \quad (\text{A.536})$$

Die Bedingung des detaillierten Gleichgewichtes ist damit auch für die Teilchengruppen erfüllt:

$$\frac{W([i] \rightarrow [j])}{W([j] \rightarrow [i])} = \frac{n_i \cdot n_j \cdot W(i \rightarrow j)}{n_j \cdot n_i \cdot W(j \rightarrow i)} = \frac{W(i \rightarrow j)}{W(j \rightarrow i)} = e^{-\frac{\Phi_j - \Phi_i}{kT}} \quad (\text{A.537})$$

Es soll nun die hierzu gehörige Reaktionsrate von einem System mit einer Barriere bestimmt werden, wie oben bei der Diskussion des Diffusions-Reaktionsmodells. Bei Teilchengruppen anstelle von Einzelteilchen, seien die Zustände bezeichnet durch  $[A]$ ,  $[A^*]$ ,  $[B]$ . Zu jedem Zustand gehöre eine grosse Zahl von Mikrozuständen  $n_A$ ,  $n_{A^*}$ ,  $n_B$ . Am Anfang sei der Zustand  $[A]$  mit  $P_{[A]} \approx 1$  besetzt, der Zustand  $[B]$  überhaupt nicht. Der Zustand  $[A^*]$  sei der aktivierte Zustand, also der Zustand am höchsten Punkt der Anregungsenergiebarriere von der Teilchengruppe. Der Gleichgewichtszustand ist mehr oder weniger der Zustand mit  $P_{[B]} \approx 1$ . Es soll davon ausgehen, dass sich für den Anregungsenergiezustand  $[A^*]$  sofort ein stationärer Zustand einstellt, weil die Wahrscheinlichkeit für den angeregten Zustand äusserst gering ist. Vom angeregten Zustand aus zerfalle das System sofort, und zwar per Annahme etwas weniger als zur Hälfte wieder in den ursprünglichen Zustand  $[A]$  und zu etwas mehr als der Hälfte in den Zustand  $[B]$ . Damit kann die Reaktionsrate wie folgt abgeschätzt werden. Man habe eine grössere Zahl  $N_A$  von Reaktionszentren, Tintenflaschenporen o.ä. Für  $P_{[A]} = 1$  seien diese sämtlich im metastabilen Ausgangszustand. Die Bilanzgleichung entsprechend einer Markov-Kette lautet:

$$\begin{aligned}
J &= N_A \cdot \left( -dP_{[A]}/dt \right) \\
&= N_A \cdot P_{[A]} \cdot W([A] \rightarrow [A^*]) - N_A \cdot P_{[A^*]} \cdot W([A^*] \rightarrow [A]) \\
&= N_A \cdot 1 \cdot W([A] \rightarrow [A^*]) / 2
\end{aligned} \quad (\text{A.538})$$

Nun gibt es bei  $W([A^*] \rightarrow [A])$  praktisch keine Barriere. Dies bedeutet, diese Wahrscheinlichkeit ist einfach durch eine charakteristische Zeitkonstante  $1/\tau$  gegeben, die sogenannte Versuchsfrequenz welche sich aus der Geschwindigkeit der thermischen Fluktuationen ergibt, durch die das System den labilen Zustand  $[A^*]$  verlässt.

$$W([A^*] \rightarrow [A]) = \tau^{-1} \cdot \text{Pot}(T) \quad (\text{A.539})$$

Insofern die Frequenz der Fluktuationen temperaturabhängig ist, wurde in Analogie zur Arrhenius-Funktion der Diffusions-Reaktionstheorie eine temperaturabhängige Potenzfunktion als Korrekturfaktor hinzugefügt. Für die Übergangswahrscheinlichkeit  $W([A] \rightarrow [A^*])$ , welche die Reaktionskinetik bestimmt, ergibt sich aufgrund der vorangegangenen Herleitung:

$$\begin{aligned}
\frac{W([A] \rightarrow [A^*])}{W([A^*] \rightarrow [A])} &= \frac{W(A \rightarrow A^*)}{W(A^* \rightarrow A)} = e^{-\frac{\Phi_{A^*} - \Phi_A}{kT}} \\
\Leftrightarrow W([A] \rightarrow [A^*]) &= W([A^*] \rightarrow [A]) \cdot e^{-\frac{\Phi_{A^*} - \Phi_A}{kT}}
\end{aligned} \quad (\text{A.540})$$

und somit schliesslich

$$W([A] \rightarrow [A*]) = \tau^{-1} \cdot \text{Poly}(T) \cdot e^{-\frac{\Phi_{A*} - \Phi_A}{kT}} \quad (\text{A.541})$$

Dies ist identisch mit den Ergebnissen aus der mikrokinetischen Herleitung für das Einzelmolekül, Abschnitt A.1.9.1. Allerdings zeigen die thermodynamischen Betrachtungen für Teilchengruppen aus Abschnitt A.1.9.3, dass für die Teilchengruppen eine Standardabweichung zu erwarten ist, welche mit  $\sqrt{N}$  wächst. Demzufolge müsste man erwarten:

$$W([A] \rightarrow [A*]) = \tau(T_0)^{-1} \cdot \text{Poly}(T - T_0) \cdot e^{-\frac{\Phi_{A*} - \Phi_A}{\sqrt{N}kT}} \quad (\text{A.542})$$

Es ist nun die Frage, welche der beiden Gleichungen richtig ist. In der Gleichung des detaillierten Gleichgewichtes (siehe oben) koppelt das Gesamtsystem nur „schwach“ an das Reservoir. Für diese schwache Form der Kopplung ergibt sich eine Fluktuation  $kT$ , vgl. Reif (1987, S. 253 unten.) Die Fluktuation wird in gewisser Masse dadurch eingeschränkt, dass die Moleküle miteinander eine feste Gesamtenergie haben, welche dann mit dem Reservoir ausgetauscht wird und die Fluktuation erzeugt. Für eine starke Form der Kopplung, welche in Abschnitt A.1.9.3 berechnet wurde, ist die Fluktuation der Energie für jedes Molekül unabhängig und jedes Molekül tauscht unabhängig von den anderen mit dem Reservoir Energie aus. Je nach Stärke der Kopplung an die Umgebung muss also für die wahre Grösse der Fluktuation gelten:

$$kT \leq \delta\Phi_{TD} \leq \sqrt{6 \cdot N_{\#wl}} \cdot kT \quad (\text{A.543})$$

Ein realistischer Wert für die Zahl der an die Umgebung gekoppelten Freiheitsgrade mag die Zahl der Moleküle sein, welche an die Oberfläche bzw. an die Systemgrenze angrenzen. Betrachtet man das Kondensatsystem ( $wl$ ), so kann man die Fluktuation des thermodynamischen Potentials wie folgt abschätzen:

$$\delta\Phi_{TD} \approx \sqrt{6 \cdot N_{\#wl,surface}} \cdot kT \quad (\text{A.544})$$

Physikalisch gesehen, lässt sich dies wie folgt interpretieren: Bei chemischer Bindung, Mikroporenkondensation und Oberflächenadsorption ist eine eher starke Kopplung des Kondensatsystems an die Oberfläche zu erwarten. Bei Kondensation in Meso- und Makroporen liegt eine schwache Kopplung der Flüssigkeit an das umgebende Porensystem vor.

### A.1.10. Feuchtesorptionsmechanismen im Detail

In diesem Anhang werden Detailbetrachtungen und Rechnungen zu den Feuchtesorptionsmechanismen (Kapillarkondensation, Oberflächensorption usw.) durchgeführt. Die Hauptdarstellung findet sich in Kapitel 3.

#### A.1.10.1. Die Kondensatdichte

Im allgemeinsten Fall ist die Dichte eine Funktion von allen Zustandsgrössen der Kondensatphase nach Abschnitt 2.2.2.2:

$$\begin{aligned} \Sigma_\ell &= \Sigma_\ell(S_\ell, V_\ell, N_{wl}, N_{ml}) \\ &= \Sigma_\ell(T, p_\ell, m_{wl}, V_{REV,\ell}) \\ \rho_{wl} &= M_{wl} / V_\ell = \rho_{wl}(T, p_\ell, m_{wl}, \cancel{V_{REV,\ell}}) \end{aligned} \quad (\text{A.545})$$

Eine extensive Zustandsgrösse, z.B. das Referenzvolumen  $V_{REV,\ell}$  kann weggelassen werden, weil die Dichte eine intensive Grösse ist. Somit hängt sie also von Temperatur, Druck und Feuchtegehalt ab. Die Temperaturabhängigkeit kann bei leichten Schwankungen um die Referenztemperatur  $T_0$  vernachlässigt werden. Die Kondensatphase ist wie bekannt weitgehend inkompressibel (unabhängig vom Feuchtesorptionsmechanismus). Bei kleinen Schwankungen des Gasdrucks  $p_g$  um den Referenzdruck  $p_{g0}$  und wegen  $p_\ell = p_g$  kann daher auch die Abhängigkeit vom Gasdruck vernachlässigt werden. Es verbleibt somit die Abhängigkeit

$$\rho_{w\ell} = M_{w\ell}/V_\ell = \rho_{w\ell}(m_{w\ell}) \quad (\text{A.546})$$

Die Kondensatdichte ist lediglich eine Funktion des Feuchtegehaltes  $m_{w\ell} = M_{w\ell}/M_m$ . Bei unterschiedlichen Feuchtegehalten treten abhängig vom Material unterschiedliche Sorptionsmechanismen auf. Bei Mikroporenkondensation, Oberflächensorption, Kapillarkondensation in kleinen und in grossen Poren usw. könnte eine unterschiedliche Dichte der Kondensatphase resultieren. Das wird nachfolgend genauer diskutiert.

Im gesättigten porösen Körper kann näherungsweise mit der freien Flüssigkeitsdichte gerechnet werden, d.h.  $\rho_{w\ell} = \rho_{free,w\ell}$ . Dies ist die sogenannte „Gurvich-Regel“ (Rouquerol et al., 1999, S. 197f.) Man zeigt experimentell, dass sich für unterschiedliche Sorbate  $A$  (Wasser, Stickstoff, Krypton usw.) mit unterschiedlicher Flüssigkeitsdichte  $\rho_{A,free,\ell}$  in porösen Medien das gleiche Sättigungsvolumen  $V_{\ell,sat}$  ergibt:

$$\begin{aligned} V_{\ell,sat} &= M_{A,\ell,sat} / \rho_{A,free,\ell} \\ &= f(\text{X}) \end{aligned} \quad (\text{A.547})$$

Die Abweichung beträgt lediglich etwa 5%.

Bei der Oberflächensorption lässt sich seit etwa 1995 basierend auf molekulardynamischen Simulationen oder Monte-Carlo-Simulationen eine anschaulichere und genauere Vorstellung von der Anordnung der Wassermoleküle an den Grenzflächen im porösen Medium gewinnen. Dies ist in Abbildung 175 schematisch dargestellt. Simulationen der Anlagerung von Wasser an Oberflächen wurden z.B. durchgeführt für unterschiedliche Silikatoberflächen (Lee, Rossky, 1994), (Wang et al., 2005), für Zementgel / Tobermoritoberflächen (Kalinichev et al., 2007) und für die Wasser-Luft-Oberfläche (Kohlmeyer et al., 1998). Man entnimmt mehr oder weniger für alle Systeme das in der Abbildung qualitativ dargestellte Verhalten: An der freien Oberfläche der Flüssigphase gegen den Gasraum (Abbildung rechts) kommt es zu einem glatten und relativ raschen Abfall der Wassermoleküldichte  $\rho_w(x)$  vom Wert der freien Flüssigkeit  $\rho_{free,w\ell}$  auf den Wert für den Dampfdruck  $p_{wg}$ . Simulationen für Oberflächen fester Materialien zeigen, dass die ersten beiden Wassermolekülschichten an der Feststoffoberfläche zwar eine andere Struktur der Wasserstoffbrückenbindungen haben als die freien Moleküle. Die Wassermoleküle befinden sich mit ihren Wasserstoffbrückenbindungen an der Feststoffoberfläche in einer reguläreren Anordnung. Es ergeben sich für die zwei Schichten zwei ausgeprägte Dichtemaxima. Diese werden jedoch durch zwei entsprechende Dichteminima kompensiert. Der Mittelwert entspricht wiederum mehr oder weniger der Dichte des freien Wassers. Ab der dritten Wasserschicht hört der Nahordnungseffekt der Oberfläche auf und die Dichte konvergiert endgültig gegen die Dichte des freien Wassers.

Schliesslich ist noch der Fall der Kapillarkondensation in kleinen Poren zu untersuchen. Dort wirkt auf die Bulk-Flüssigkeit eine grosse kapillare Saugspannung  $p_c$ , welche die Flüssigkeit dehnt bzw. komprimiert. Die Kompressibilität von flüssigem Wasser ist gegeben durch (Stöcker, 1994, S.119), (Wikipedia, 2008, „Kompressibilität“):

$$\kappa_w \equiv \frac{-\Delta V}{V \cdot \Delta p} = 0.5 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{1}{Pa} \quad (\text{A.548})$$

Sie beschreibt eine relative Volumenänderung infolge einer angelegten Druckänderung. Die

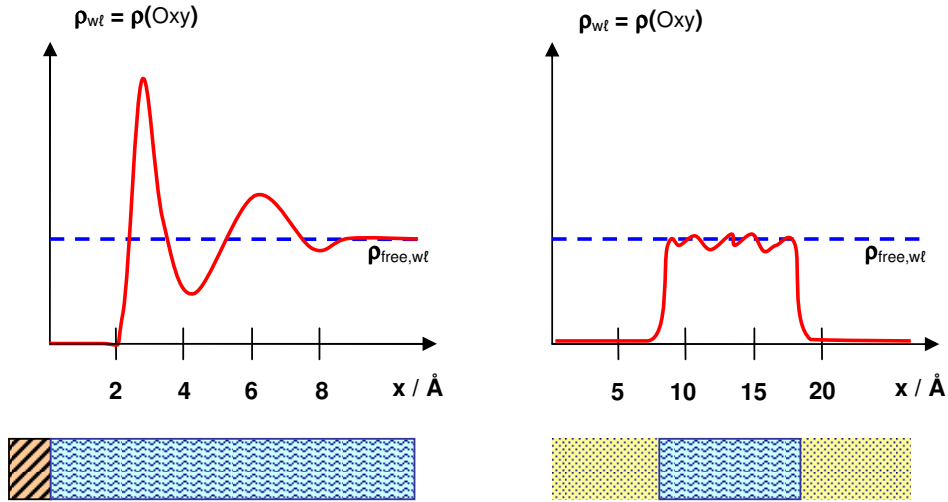


Abbildung 175. Dichteverlauf von Wasser nahe einer Festkörperoberfläche (links) und in einem dünnen Wasserfilm (rechts). Der Ort der Wassermoleküle ist jeweils durch das Zentrum der Sauerstoffmoleküle gegeben, daher entspricht die Dichte  $\rho_{wl}$  der Dichte  $\rho(oxy)$  der Sauerstoffmoleküle. Die Abszisse  $x$  gibt den Abstand von der Materialoberfläche an (links) bzw. die Lage in einem Wasserfilm in Luft (rechts).

relative Volumenänderung kann mit der relativen Dichteänderung identifiziert werden:

$$\begin{aligned} \Delta \rho_{wl} &= \Delta \left( \frac{M_{wl}}{V_\ell} \right) = M_{wl} \cdot \frac{d}{dV_\ell} \left( \frac{1}{V_\ell} \right) \cdot \Delta V_\ell = -M_{wl} \cdot \frac{1}{V_\ell^2} \cdot \Delta V_\ell = -\rho_{wl} \cdot \frac{\Delta V_\ell}{V_\ell} \\ \Rightarrow \frac{\Delta \rho_{wl}}{\rho_{wl}} &= -\frac{\Delta V_\ell}{V_\ell} \end{aligned} \quad (\text{A.549})$$

Die Druckänderung  $\Delta p$  in der Flüssigphase gegenüber dem Umgebungsdruck ist der Kapillardruck  $p_c$ . Man erhält:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \rho_{wl}}{\rho_{free,wl}} &= \kappa_{wl} \cdot p_c \\ &= \kappa_{wl} \cdot \rho_{free,wl} \cdot R_w \cdot T \cdot \ln(\varphi) \end{aligned} \quad (\text{A.550})$$

Diese Funktion ist in Abbildung 176 bis zu einer minimalen Feuchte wird  $\varphi = 10\%$  RH gezeigt. Unterhalb von ca. 15% RH liegt ausschliesslich Mikroporenkondensation vor und das Kapillarkondensationsmodell ist nicht mehr anwendbar (Abschnitt 3.1.2.3, Abbildung 42). In sehr kleinen Poren entsprechend einer Luftfeuchte von 15% RH beträgt also die Dehnung durch den kapillaren Unterdruck bzw. die Verkleinerung der Wasserdichte ca. 13%.

Summa summarum kann man also bei allen betrachteten Feuchtesorptionsmechanismen annähern:

$$\rho_{wl} \approx \rho_{free,wl} \quad (\text{A.551})$$

Bei chemischer Bindung, Mikroporenabsorption usw. gilt die Annahme konstanter Wasserdichte natürlich nicht mehr. Dies kann eine Rolle spielen bei Materialien, welche vorwiegend aus Mikroporen bestehen, bzw. in welchen ein grosser Teil der Feuchte durch Hydratation der festen



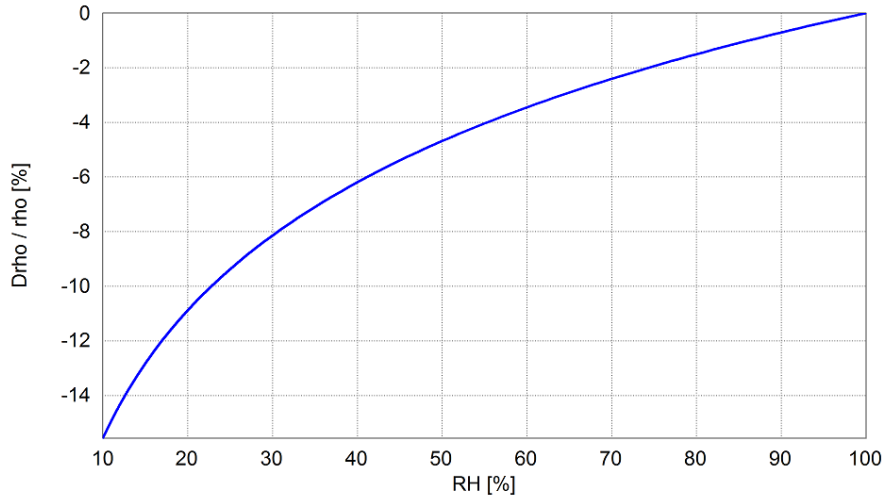


Abbildung 176. Relative Dehnung des Wassers  $\Delta\rho_{w\ell}/\rho_{free,w\ell}$  in Prozent aufgrund der kapillaren Saugspannung in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte

Materials substanz gebunden wird. Ein ungenaues  $\rho_{w\ell}$  führt zu einer ungenauen Bestimmung von  $V_\ell = \rho_{w\ell} \cdot M_{w\ell}$ .

Allerdings gilt ganz allgemein, dass nach Anwendung des Druckgleichgewichtes

$$\begin{aligned} p_\ell &= p_g \\ V_\ell, V_g &\rightarrow V_{\ell+g} = V_{por} \end{aligned} \quad (\text{A.552})$$

das Volumen  $V_\ell$  als unabhängige Zustandsgrösse nicht mehr benötigt wird. Beziehen sich alle Modellparameter und Messgrössen auf das System nach Anwendung des Druckgleichgewichtes, in welchem nur noch das Gesamtvolumen  $V_{\ell+g}$  als Zustandsgrösse auftaucht, dann ist zu hoffen, dass sich aus einem ungenauen  $\rho_{w\ell}$  keine entscheidenden Fehler in den Modellvorhersagen ergeben.

#### A.1.10.2. Fallunterscheidungen beim Kapillarkondensationsmodell

*Abtossend-hydrophober Fall:*

$$\begin{aligned} \sigma_{\ell s} &> \sigma_{\ell g} \\ \Leftrightarrow \sigma_{\ell s 0} - \sigma_{sg 0} &> \sigma_{\ell g 0} \\ \Leftrightarrow \sigma_{\ell s 0} &> \sigma_{sg 0} + \sigma_{\ell g 0} \end{aligned} \quad (\text{A.553})$$

Diese Bedingung lässt sich wie folgt interpretieren: Die Energie  $\Delta U_{pores,1}$  einer Wasseroberfläche, die sich an eine Wand anschmiegt, ist grösser als die Energie  $\Delta U_{pores,2}$ , wenn sich Wasseroberfläche und Wand nicht berühren (siehe die Abbildung 177.)

Dies ist jedoch unmöglich. Die intermolekularen Kräfte zwischen Fluid und Festkörperoberfläche (permanente und induzierte Dipol-, Oktupolwechselwirkungen) sind nicht abtossend.

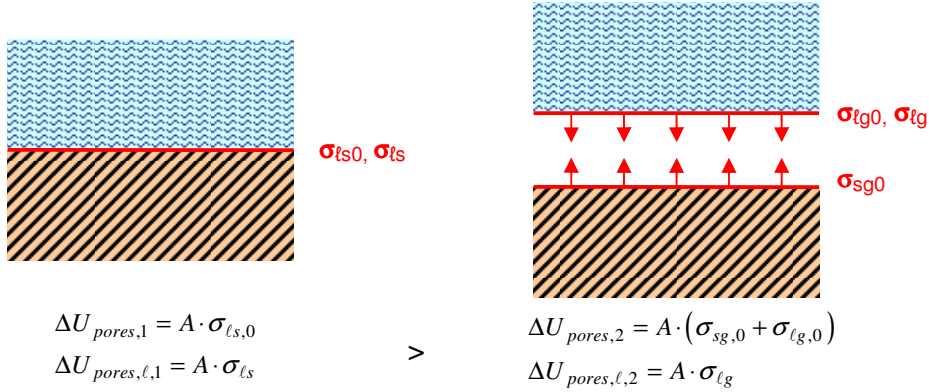


Abbildung 177. Oberflächenenergien einer Wasser- und einer Festkörperoberfläche, welche sich gegenseitig abstossen

*Maximal hydrophober Fall:*

$$\begin{aligned} \sigma_{ls} &= \sigma_{lg} \\ \Leftrightarrow \sigma_{ls,0} &= \sigma_{lg,0} + \sigma_{sg,0} \\ \Rightarrow \gamma &= 180^\circ \end{aligned} \quad (A.554)$$

Es gibt weder anziehende noch abstoßende Kräfte zwischen Wasseroberfläche und Wand. Das Wasser bildet einen kugelförmigen (unter Berücksichtigung der Gravitation einen elliptischen) Tropfen auf der Festkörperoberfläche bzw. einen halbkugelförmigen Meniskus in der Kapillare, ähnlich wie auch Quecksilber bei der Quecksilberdruckporosimetrie.

*Hydrophober Fall:*

$$\begin{aligned} 0 &< \sigma_{ls} < \sigma_{lg} \\ \Rightarrow 90^\circ &< \gamma < 180^\circ \end{aligned} \quad (A.555)$$

Das Wasser bildet einen Tropfen (Kohäsion), aber dieser Tropfen perlt nicht vollständig von der Oberfläche ab.

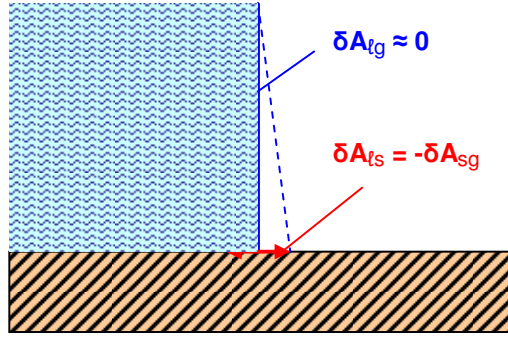
*Neutraler Fall:*

$$\begin{aligned} \sigma_{ls} &= 0 \\ \Leftrightarrow \sigma_{ls,0} - \sigma_{sg,0} &= 0 \\ \Rightarrow \gamma &= 90^\circ \end{aligned} \quad (A.556)$$

Das Wasser hat weder eine Tendenz sich an die Porenwand anzuschmiegen, noch sich von ihr fernzuhalten. Die Flüssigkeitsoberfläche in den Kapillaren steht senkrecht auf der Porenwand. Versucht die Flüssigkeitsoberfläche sich zu der Festkörperoberfläche hinzuneigen bzw. von ihr wegzuneigen, kommt es zu keiner Energieänderung (siehe Abbildung 178.)

*Hydrophiler Fall:*

$$\begin{aligned} -\sigma_{lg} &< \sigma_{ls} < 0 \\ \Rightarrow \gamma &< 90^\circ \end{aligned} \quad (A.557)$$



$$\begin{aligned}
 \delta(\Delta U_{pores}) &= \sigma_{sg0} \cdot \delta A_{sg} + \sigma_{\ell s0} \cdot \delta A_{\ell s} = (\sigma_{sg0} - \sigma_{\ell s0}) \cdot \delta A_{sg} = 0 \\
 &\rightarrow \sigma_{sg0} = \sigma_{\ell s0} \\
 \delta(\Delta U_{pores,\ell}) &= \sigma_{\ell s} \cdot \delta A_{\ell s} = 0 \\
 &\rightarrow \sigma_{\ell s} = 0
 \end{aligned}$$

Abbildung 178. Situation des neutralen Falls (nicht hydrophil und nicht hydrophob) von Wasser an einer Festkörperoberfläche. Keine Neigungsrichtung der Wasseroberfläche ist energetisch bevorzugt.

Negative Bindungsenergie  $\sigma_{\ell s}$  auf der Porenwand. Die Flüssigkeit schmiegt sich an die Porenwand an (Adhäsion).

*Maximal hydrophiler Fall:*

$$\begin{aligned}
 \sigma_{\ell s} &= -\sigma_{\ell g} \\
 \gamma &= 0
 \end{aligned} \tag{A.558}$$

Der Kontaktwinkel an der Porenwand ist Null; halbkugelförmiger Kapillarmeniskus; Näherung des einfachen Kapillarkondensationsmodells.

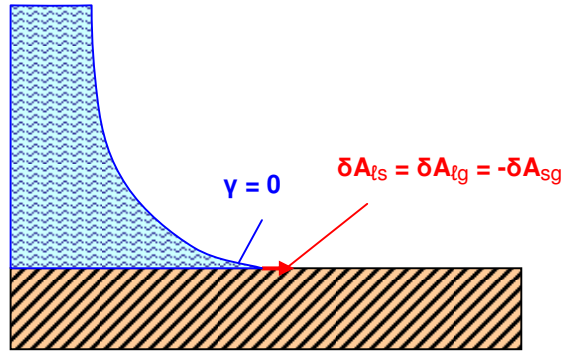
*Benetzender (anziehend-hydrophiler) Fall:*

$$\begin{aligned}
 \sigma_{\ell s} &< -\sigma_{\ell g} \\
 \Leftrightarrow \sigma_{\ell s} + \sigma_{\ell g} &< 0 \\
 \Leftrightarrow \sigma_{\ell s,0} - \sigma_{sg,0} + \sigma_{\ell g,0} &< 0 \\
 \Leftrightarrow \sigma_{\ell s,0} + \sigma_{\ell g,0} - \sigma_{sg,0} &< 0
 \end{aligned} \tag{A.559}$$

Für diese Konfiguration der Oberflächenspannung gewinnt das Wasser Energie, wenn es sich auf der Oberfläche ausbreitet (siehe Abbildung 179.)

*Energetische Verhältnisse bei einem Kapillarmeniskus im anziehend-hydrophilen Fall*

In genau analoger Weise kann man sich eine kleine Pfütze bzw. einen Wasserfilm auf einer Festkörperoberfläche vorstellen (siehe Abbildung 180.) Das mechanische Oberflächensystem wird nun gemäß den Minimumprinzipien versuchen, seine Energie  $\Delta U_{pores}$ , bzw.  $\Delta U_{pores,\ell}$  zu minimieren. Wie man den beiden Abbildungen entnimmt, wird diese Energie im anziehend-hydrophilen Fall offensichtlich kleiner, wenn das Wasser sich als hydrophiler Film auf der gesamten Oberfläche ausbreitet (Benetzung.)



$$\delta(\Delta U_{pores}) = (\sigma_{ls0} + \sigma_{lg0} - \sigma_{sg0}) \cdot \delta A_{ls} < 0 \rightarrow \sigma_{ls0} + \sigma_{lg0} - \sigma_{sg0} < 0$$

$$\delta(\Delta U_{pores,\ell}) = (\sigma_{ls} + \sigma_{lg}) \cdot \delta A_{ls} < 0 \rightarrow \sigma_{ls} + \sigma_{lg} < 0$$

Abbildung 179. Energetische Verhältnisse bei einem Kapillarmeniskus im anziehend-hydrophilen Fall

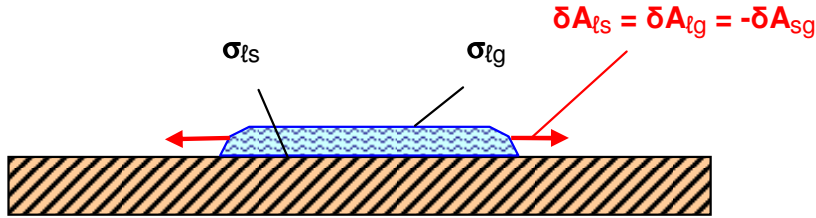


Abbildung 180. Energetische Verhältnisse bei einem Wasserfilm auf einer anziehend-hydrophilen Festkörperoberfläche

Im Falle der Pfüte kann man für die Oberflächenenergie einfach schreiben:

$$A_{ls} = A_{lg} \equiv A_\ell$$

$$\Delta U_{pores} = A_\ell \cdot (\sigma_{ls0} + \sigma_{lg0}) + A_{sg} \cdot \sigma_{sg0}$$

$$= A_\ell \cdot (\sigma_{ls0} + \sigma_{lg0} - \sigma_{sg0}) + A_{s(\ell+g)} \cdot \sigma_{sg0} \quad (\text{A.560})$$

$$\Delta U_{pores,\ell} = A_\ell \cdot (\sigma_{ls0} + \sigma_{lg0} - \sigma_{sg0})$$

$$= A_\ell \cdot (\sigma_{ls} + \sigma_{lg})$$

Man kann einen Spreitungsdruck  $\Pi$  thermodynamisch einführen, welcher sich formal genauso verhält, wie ein normaler Druck  $p$ , allerdings mit bezug auf die Oberfläche  $A_\ell$ , anstatt auf das Volumen  $V$ . Der normale Druck ist allgemein thermodynamisch definiert durch

$$-p = \partial U / \partial V \quad (\text{A.561})$$

der Spreitungsdruck wird analog definiert als

$$-\Pi \equiv d \left( \Delta U_{pores,\ell} \right) / dA_\ell \quad (\text{A.562})$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} \Pi &= - \left( \sigma_{\ell s 0} + \sigma_{\ell g 0} - \sigma_{s g 0} \right) \\ &= - \left( \sigma_{\ell s} + \sigma_{\ell g} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.563})$$

Insofern der Flüssigkeitsfilm versucht, die Oberflächenenergie  $\Delta U_{pores,\ell}$  zu minimieren, versucht er, sich bei positivem Spreitungsdruck auszuweiten (d.h. die Fläche  $A_\ell$  zu vergrössern) bzw. sich bei negativem Spreitungsdruck zusammenzuziehen (d.h. die Fläche  $A_\ell$  zu verkleinern.)

Summa summarum können durch den Spreitungsdruck  $\Pi$  dann die folgenden Fälle unterschieden werden

- $\Pi > 0$ : Benetzend-Hydrophiler Fall,  $\gamma = 0$ .
- $\Pi = 0$ : Grenzfall mit  $\gamma = 0$ .
- $\Pi > 0$ : Nicht benetzender hydrophiler Fall,  $\gamma > 0$ .

Bemerkung: Die hier anschaulich hergeleitete Definition des Spreitungsdruckes kann verglichen werden mit der Literatur (Rouquerol 1999), S.34), basierend auf dem von Gibbs eingeführten Oberflächenadsorptionssystem. Das thermodynamische Gesamtsystem besteht hier aus einem festen System  $\Sigma_s$ , einem kondensierten Oberflächensystem  $\Sigma_{surf}$  und einem gasförmigen System  $\Sigma_g$  mit den folgenden Zustandsgrössen

$$\begin{aligned} &\Sigma_s (S_s, A, N_{ms}) + \Sigma_{surf} (S_{surf}, A, N_{w,surf}) + \Sigma_g (S_g, V_g, N_{wg}) \\ &\rightarrow \Sigma (S, A, V, N_{ms}, N_{w,surf}, N_{w(surf+g)}) \end{aligned} \quad (\text{A.564})$$

Das Volumen der Kondensatphase wird dabei näherungsweise als verschwindend angenommen, die Kondensatphase ist einfach ein Oberflächenfilm. Die oben anschaulich definierten Oberflächenspannungen kann man durch Ableitung der Energie bzw. in äquivalenter Weise der freien Energie nach der Oberfläche erhalten:

$$\begin{aligned} dU(S, A, N) &= TdS + \sigma dA + \mu dN \\ dF &= d(U - TS) = -dT S + \sigma dA + \mu dN \\ \Rightarrow \sigma &= \partial U / \partial A|_S = \partial F / \partial A|_T \end{aligned} \quad (\text{A.565})$$

Konkret ergibt sich:

$$\begin{aligned} U &= U_s + U_{surf} + U_g \\ F &= F_s + F_{surf} + F_g \end{aligned} \quad (\text{A.566})$$

und

$$\begin{aligned} \partial F_s(T, A, \dots) / \partial A &= \sigma_{s0} \\ \partial F_{surf}(T, A) / \partial A &= \sigma_{surf,0} \\ \partial F / \partial A(T, A, V, \dots) &= \sigma_0 = \sigma_{s,0} + \sigma_{surf,0} \end{aligned} \quad (\text{A.567})$$

Die gesamte Oberflächenenergie  $\sigma_0$  wird dabei per definitionem so zwischen Festkörper und Kondensatphase aufgeteilt, dass die Oberflächenenergie  $\sigma_{s0}$  des Festkörpers gerade so gross ist wie in dem Fall, dass keine Kondensatphase vorhanden ist, d.h.

$$\sigma_{s0} = \sigma_{sg0} \quad (\text{A.568})$$

Dieser Definition gewährleistet, dass für verschwindende Kondensatmenge auch die Oberflächenenergie der Kondensatphase verschwindet, wie es auch sein sollte:

$$\begin{aligned} U(N_{w,surf} = 0) &= \sigma_{sg0} \cdot A \\ &= (\sigma_{s0} + \sigma_{surf,0}) \cdot A \\ \Rightarrow \sigma_{surf,0}(N_{w,surf} = 0) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.569})$$

Mit diesen Voraussetzungen ist es schliesslich möglich, die Definition von Rouquerol (1999), S.34, Gl.2.22 für den Spreitungsdruck zu verstehen. In der hier gegebenen Nomenklatur lautet sie:

$$\Pi \equiv \sigma_{sg0} - \sigma_0 = -\sigma_{surf,0} \quad (\text{A.570})$$

und entspricht damit der thermodynamischen Definition eines flächenbezogenen Drucks

$$-\Pi = \partial U_{surf}(S_{surf}, A, N_{w,surf}) / \partial A \quad (\text{A.571})$$

Für einen hinreichend dicken Wasserfilm erhält man zwei getrennte Oberflächen, nämlich  $A_{\ell g}$  und  $A_{\ell s}$ , wie oben dargestellt. In diesem Fall wird die gesamte Oberflächenenergie bzw. -spannung (siehe den vorherigen Abschnitt):

$$\sigma_0 = \sigma_{sg0} + \sigma_{surf,0} = \sigma_{\ell g0} + \sigma_{\ell s0} \quad (\text{A.572})$$

und der Spreitungsdruck ergibt sich in Übereinstimmung mit der oben gegebenen anschaulichen Herleitung zu

$$\Pi = -(\sigma_{\ell g0} + \sigma_{\ell s0} - \sigma_{sg0}) \quad (\text{A.573})$$

QED.

### A.1.10.3. Der Zusammenhang zwischen Porenradius und relativer Luftfeuchte

#### Kapillardruck und Kelvin-Gleichung

Unabhängig vom Modell und unabhängig von der Porenstruktur des Materials lässt sich die „Kelvin-Gleichung“ (Thomson, 1871), siehe auch (Grunewald, 1997, S.110) für die Beziehung zwischen relativer Feuchte  $\varphi$  und Kapillardruck  $p_c$  aufstellen:

$$p_c = \rho_{w\ell} \cdot R_w \cdot T \cdot \ln(\varphi) \quad (\text{A.574})$$

Dabei ist  $\varphi$  die relative Feuchte, gegeben durch

$$\varphi \equiv p_{wg} / p_{wg,sat}(T) \quad (\text{A.575})$$

und der Kapillardruck ist nach Abschnitt 2.2.2.4 definiert durch:

$$p_c \equiv p_{free,\ell} - p_g \quad (\text{A.576})$$

Beim Flüssigdruck  $p_{free,\ell}$  ist die Porenwechselwirkung bzw. die Grenzflächenenergie nicht enthalten. Wenn die Porenwechselwirkung als Funktion des Volumens aufgefasst wird,<sup>161</sup> kann der Kapillardruck noch allgemeiner definiert werden (Abschnitt 2.2.2.4):

$$p_c \equiv +\partial \left( \Delta U_{pores,\ell} \right) / \partial V_\ell \quad (\text{A.577})$$

Eine kapillare Saugspannung  $p_c < 0$  entspricht über den Term  $\Delta U_{pores,\ell}$  einer stärkeren Bindungsenergie der kondensierten Moleküle. Dadurch stellt sich eine niedrigere Luftfeuchte über der der Kondensatphase ein. Dies ist in der Abbildung 181 veranschaulicht. Auf der linken Seite

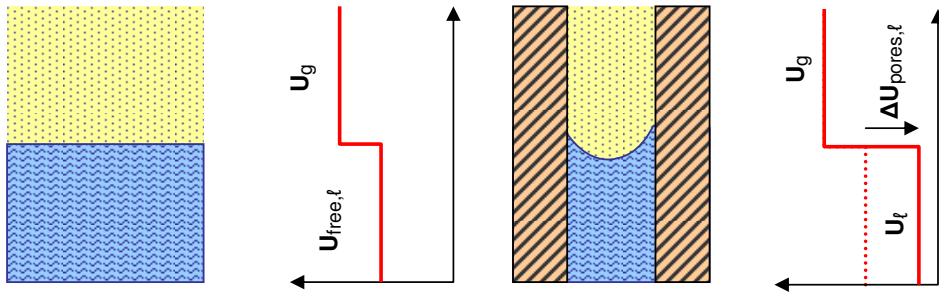


Abbildung 181. Energieabsenkung der Kondensatphase bei einer hydrophilen Porenwechselwirkung

ist das Verdunstungsgleichgewicht ohne Porenwechselwirkung dargestellt (relative Luftfeuchte 100%), auf der rechten Seite sieht man, wie die Energiebarriere sich vergrößert aufgrund der Porenwechselwirkungsenergie und es kommt zur Dampfdruckerniedrigung und einer relativen Luftfeuchte  $< 100\%$  bzw.  $p_{wg} < p_{wg,sat}$ .

Es soll nun die Kelvin-Gleichung über diese Veränderung der Bindungsenergie hergeleitet werden.

<sup>161</sup> Bei konstanter Kondensatdichte kann man die Porenwechselwirkung alternativ als Funktion der Kondensatmenge  $N_{w\ell}$  definieren:

$$\begin{aligned} \Delta U_{pores,\ell} &= \Delta U_{pores,\ell}(V_\ell, N_{m\ell}) \\ |N_{w\ell} &= \rho_{w\ell} \cdot V_\ell / M_{mol,w} \\ &= \Delta U_{pores,\ell}'(N_{w\ell}, N_{m\ell}) \end{aligned}$$

Bei Verwendung der Funktion  $\Delta U'_{pores,\ell}$  würde die Porenwechselwirkungsenergie das chemische Potential  $\mu_{w\ell}$  verändern anstelle des Druckes  $p_\ell$ . Man sieht man wieder einmal, wie die Definition der intensiven Zustandsgrößen, hier  $p_\ell$  und  $\mu_{w\ell}$ , von der Wahl der extensiven Zustandsgrößen abhängt.

Die Porenwechselwirkungsenergie bei der Verdampfung eines Moleküls ist gegeben durch

$$\begin{aligned}
 \Delta U_{\text{pores},wl,\text{molecule}} &= \frac{1}{N_{\text{avogadro}}} \cdot \delta \Delta U_{\text{pores},wl} / \delta N_{wl} \\
 &= \frac{1}{N_{\text{avogadro}}} \cdot \frac{\partial \Delta U_{\text{pores},wl}}{\partial V_{wl}} \cdot \frac{dV_{wl}}{dM_{wl}} \cdot \frac{dM_{wl}}{dN_{wl}} \\
 &= \frac{1}{N_{\text{avogadro}}} \cdot \frac{\partial \Delta U_{\text{pores},wl}}{\partial V_{wl}} \cdot \frac{1}{\rho_{wl}} \cdot M_{\text{mol},w} \\
 &= \frac{1}{N_{\text{avogadro}}} \cdot p_c \cdot \frac{M_{\text{mol},w}}{\rho_{wl}}
 \end{aligned} \tag{A.578}$$

Man kann nun davon ausgehen, dass die Teilchendichte in der Gasphase  $n_{wg}$  und damit auch proportional zu einem Boltzmann-Term  $\exp(U/kT)$  ist. Für die Verdampfung eines Moleküls ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 n_{wg,\text{sat}} &= n_{wg,\text{free}} \propto \exp \left( - \left( U_{\text{molecule},wg} - U_{\text{molecule},\text{free},\ell} \right) / kT \right) \\
 n_{wg} &\propto \exp \left( - \left( U_{\text{molecule},wg} - U_{\text{molecule},\ell} \right) / kT \right)
 \end{aligned} \tag{A.579}$$

Damit lässt sich die relative Luftfeuchte berechnen:

$$\begin{aligned}
 \varphi &\equiv \frac{p_{wg}}{p_{wg,\text{sat}}} = \frac{n_{wg}}{n_{wg,\text{sat}}} \\
 &= \exp \left( \frac{1}{kT} \cdot \left( - \left( U_{\text{molecule},wg} - U_{\text{molecule},\ell} \right) + \left( U_{\text{molecule},wg} - U_{\text{molecule},\text{free},\ell} \right) \right) \right) \\
 &= \exp \left( \frac{1}{kT} \cdot \Delta U_{\text{pores},\text{molecule},wl} \right) \\
 &= \exp \left( \frac{1}{kT} \cdot p_c \cdot \frac{1}{N_{\text{avogadro}}} \cdot \frac{M_{\text{mol},w}}{\rho_{wl}} \right) \\
 &= \exp \left( \frac{p_c}{\rho_{wl} \cdot R_w \cdot T} \right)
 \end{aligned} \tag{A.580}$$

Auflösen nach  $p_c$  ergibt die Kelvin-Gleichung in der oben angegebenen Form. Wird die allgemeine Definition des Kapillardrucks  $p_c = d(\Delta U_{\text{pores},\ell})/dV_\ell$  zugrunde gelegt, dann gilt die Kelvin-Gleichung in der Form

$$\varphi = \exp \left( \frac{d \left( \Delta U_{\text{pores},\ell} \right) / dV_\ell}{\rho_{wl} \cdot R_w \cdot T} \right) \tag{A.581}$$

Diese Gleichung hat auch noch Gültigkeit in mikroporösen Systemen oder bei Chemisorption, wo keine Druckdifferenz zwischen Bulk-Flüssigkeit und Gasphase mehr definiert werden kann.

*Zusammenhang zwischen Kapillardruck und Kelvin-Radius*

Falls der Kapillardruck durch einen gewölbten Kapillarmeniskus hervorgerufen wird, dann lässt sich wie bekannt (Gerthsen, 2002, Gl.3.13a, Abb. 3.26), (Rouquerol, 1999, S.192f.) lässt sich der Kapillardruck  $p_c$  geometrisch mit dem Krümmungsradius des Kapillarmeniskus (sog. „Kelvin-Radius“) assoziieren, definiert durch:

$$\frac{1}{r_{\text{kelvin}}} \equiv \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \tag{A.582}$$



wobei  $r_1$ ,  $r_2$  die Krümmungsradien der Flüssigkeitsoberfläche  $A_{\ell g}$  in zwei aufeinander senkrecht stehenden Richtungen sind. Der Kapillardruck ergibt sich dann aus den Oberflächenkräften des Kapillarmeniskus:

$$p_c = p_{free,\ell} - p_g = -\frac{2 \cdot \sigma_{\ell g}}{r_{kelvin}} \quad (A.583)$$

#### Porenradius als Funktion von Kelvin-Radius und Sorptionsschichtdicke

Der wahre Porenradius ist stark abhängig von den Modellannahmen und von den Materialeigenschaften. Die nachfolgend angegebene allgemeine Formel berücksichtigt einen endlichen Kontaktwinkel  $\gamma$ , einen Oberflächenadsorptionsfilm der Dicke  $t$  sowie eine unterschiedliche Porenform (Zylinder, Spalt, usw.)

Die Geometrie für eine Zylinderpore ist in Abbildung 182 dargestellt. Im allgemeinsten Fall

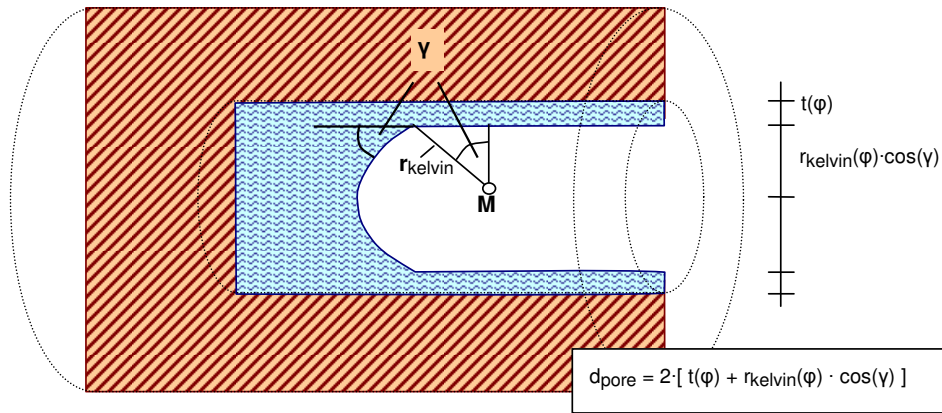


Abbildung 182. Kondensation in einer zylinderförmigen Kapillare bei einer von Null verschiedenen Schichtdicke  $t$  und einem von Null verschiedenen Kontaktwinkel  $\gamma$

ergeben sich Porenradius  $r_{pore}$  bzw. Durchmesser  $d_{pore}$  wie folgt:

$$\begin{aligned} d_{pore} &= 2 \cdot r_{pore} \\ &= 2 \cdot \left( C_{pore-shape} \cdot r_{kelvin}(\varphi) \cdot \cos(\gamma) + t(\varphi) \right) \end{aligned} \quad (A.584)$$

Der Faktor  $C_{pore-shape}$  ist 1 bei Zylinderporen. Er berücksichtigt die Abweichung bei anderen Porenformen (z.B. Spalt-poren).

#### Laplace-Gleichung

Für den Sonderfall, dass nur ein Kontaktwinkel  $\gamma \neq 0$  berücksichtigt wird und keine Oberflächenschichtdicke  $t(\varphi)$ , ergibt sich

$$r_{pore} = r_{kelvin} \cdot \cos(\gamma) \quad (A.585)$$

Der Kelvin-Radius kann zugunsten des Kapillardrucks eliminiert werden:

$$r_{pore} = -\frac{2 \cdot \sigma_{\ell g}}{p_c} \cdot \cos(\gamma) \quad (A.586)$$

Dieser Zusammenhang wird „Laplace-Gleichung“ genannt (Scheffler, 2008, S.25).

#### A.1.10.4. Die Porenwechselwirkung in Abhängigkeit von der Sorptionsisotherme

Gegeben sei eine Sorptionsisotherme für den Feuchtegehalt

$$m_{w\ell}(\varphi) = (M_{w\ell}/M_{m\ell})(\varphi) \quad (\text{A.587})$$

Mit der Kelvin-Gleichung aus Abschnitt A.1.10.3:

$$p_c = \rho_{w\ell} R_w T \cdot \ln(\varphi) \quad (\text{A.588})$$

kann die Sorptionskurve in Abhängigkeit vom Kapillardruck geschrieben werden:<sup>162</sup>

$$m_{w\ell}(\varphi) \rightarrow m_{w\ell}(p_c) \quad (\text{A.589})$$

Man betrachte einen gemeinsamen Bezugsbereich ( $REV$ ) für alle Phasen, mit konstanter Trockenmasse  $M_m$ , d.h.

$$\begin{aligned} V_{REV,\ell} &= V_{REV,s} = V_{REV} \\ M_{m\ell} &= M_{ms} = M_m = \text{const} \end{aligned} \quad (\text{A.590})$$

Es sei auch noch einmal an die Trockenrohdichte des Materials erinnert, in der hier gegebenen Nomenklatur definiert als

$$\rho_{REV,m} \equiv M_{ms}/V_{REV,s} = M_m/V_{REV} \quad (\text{A.591})$$

Bei konstanter Wasserdichte  $\rho_{w\ell}$  erhält man alternativ als Sorptionsisotherme:

$$V_\ell(p_c) = m_{w\ell}(p_c) \cdot M_m / \rho_{w\ell} \quad (\text{A.592})$$

Schliesslich wird die Beziehung zwischen Porenwechselwirkungsenergie und Kapillardruck verwendet (Abschnitt A.1.10.3):

$$\begin{aligned} p_c &= +d(\Delta U_{\text{pores},\ell}) / dV_\ell \\ p_c \cdot dV_\ell &= d(\Delta U_{\text{pores},\ell}) \end{aligned} \quad (\text{A.593})$$

Die Funktion  $p_c(V_\ell)$  ist nichts weiter als die Umkehrfunktion der Sorptionsisotherme  $V_\ell(p_c)$ , also die inverse Sorptionsisotherme. Die Porenwechselwirkungsenergie ergibt sich somit durch Aufintegration der inversen Sorptionsisotherme:

$$\Delta U_{\text{pores},\ell}(V_\ell) = \int_0^{V_\ell} p_c(V'_\ell) dV'_\ell \quad (\text{A.594})$$

Man kann bei der Integration substituieren:

$$\begin{aligned} \Delta U_{\text{pores},\ell}(m_{w\ell}) &= \int_0^{m_{w\ell}} p_c(m_{w\ell}') \cdot \frac{dV'_\ell}{dm_{w\ell}'} \cdot dm_{w\ell}' \\ &= \int_0^{m_{w\ell}} p_c(m_{w\ell}') \cdot \frac{M_m}{\rho_{w\ell}} \cdot dm_{w\ell}' \end{aligned} \quad (\text{A.595})$$

<sup>162</sup> Es gibt noch eine allgemeinere Alternative zu der hier gegebenen Ableitung: In Abschnitt A.1.10.3 wurde gezeigt, dass sich die relative Luftfeuchte nicht nur als Funktion des Kapillardrucks, sondern auch direkt als Funktion der Porenwechselwirkungsenergie schreiben lässt. Damit lässt sich der Umweg über den Kapillardruck und die Annahme der konstanten Kondensatdichte  $\rho_{w\ell}$  vermeiden und man kann zeigen, dass die abgeleitete Beziehung unabhängig vom Sorptionsmechanismus ist und daher auch z.B. bei Mikroporenkondensation noch gilt.

Die massenspezifische Porenwechselwirkungsenergie (mit Bezug auf die Trockenmasse) ist dann

$$\begin{aligned}\Delta u_{\text{pores},\ell}(m_{wl}) &= \frac{\Delta U_{\text{pores},\ell}}{M_m} \\ &= \int_0^{m_{wl}} p_c(m_{wl}') \cdot \frac{1}{\rho_{wl}} \cdot dm_{wl}'\end{aligned}\quad (\text{A.596})$$

Schliesslich kann man den Kapillardruck durch die relative Luftfeuchte ausdrücken und erhält abschliessend:

$$\Delta u_{\text{pores},\ell}(m_{wl}) = \int_0^{m_{wl}} R_w \cdot T \cdot \ln(\varphi(m_{wl}')) \cdot dm_{wl}' \quad (\text{A.597})$$

Dies ist das gesuchte Ergebnis. Um die massenspezifische Porenwechselwirkungsenergie zu erhalten, integriert man einfach den Logarithmus der inversen Sorptionsisotherme  $\varphi(m_{wl})$ .

Von Interesse ist auch noch die differentielle Porenwechselwirkungsenergie. Diese ergibt sich aus der vorangegangenen Gleichung durch Ableitung wie folgt:

$$\frac{d(\Delta u_{\text{pores},\ell})}{dm_{wl}} = p_c(m_{wl}) / \rho_{wl} = R_w \cdot T \cdot \ln(\varphi(m_{wl})) \quad (\text{A.598})$$

#### A.1.10.5. Die Porenwechselwirkung im Kapillarkondensationsmodell

Die Porenwechselwirkungsenergie im Kapillarkondensationsmodell wurde in zwei Weisen hergeleitet, zum einen in der allgemeinen Form  $d\Delta u_{\text{pores},\ell}/dm_{wl}$  (Abschnitt 3.3.1) und zum anderen in der Form  $d\Delta u_{\text{pores},\ell}/dr$  (Abschnitt 3.3.2.1). Die Konsistenz der beiden Ergebnisse kann auf einfache Weise durch den folgenden Vergleich geprüft werden. Es muss gelten:

$$\frac{d(\Delta u_{\text{pores},\ell})}{dr} \cdot \frac{dr}{dm_{wl}} = \frac{d(\Delta u_{\text{pores},\ell})}{dm_{wl}} \quad (\text{A.599})$$

Der dabei auftretende Faktor  $dr/dm_{wl}$  kann wie folgt berechnet werden:

$$\begin{aligned}\frac{dm_{wl}}{dr} &= \frac{dM_{wl}}{M_m \cdot dr} = \frac{\rho_{wl} \cdot dV_{wl}}{M_m \cdot dr} = \frac{\rho_{wl} \cdot dV_{wl}/V_{por}}{M_m/V_{por} \cdot dr} \\ &= \frac{\rho_{wl}}{M_m/V_{por}} \cdot \frac{dV_{wl}/V_{por}}{dr} = \frac{\rho_{wl}}{M_m/V_{por}} \cdot f_V = \frac{\rho_{wl} \cdot V_{por}/V_{REV}}{M_m/V_{REV}} \cdot f_V \\ &= \frac{\rho_{wl} \cdot \theta_{por}}{\rho_{REV,m}} \cdot f_V\end{aligned}\quad (\text{A.600})$$

Durch Einsetzen erhält man

$$\begin{aligned}\frac{d(\Delta u_{\text{pores},\ell})}{dr} \cdot \frac{dr}{dm_{wl}} &= -\frac{2\sigma_{\ell g} \cdot \theta_{por}}{\rho_{REV,m}} \cdot \frac{f_V(r)}{r} \cdot \left( \frac{\rho_{wl} \cdot \theta_{por} \cdot f_V}{\rho_{REV,m}} \right)^{-1} \\ &= -2\sigma_{\ell g} / (\rho_{wl} \cdot r) \\ \frac{d(\Delta u_{\text{pores},\ell})}{dm_{wl}} &= R_w \cdot T \cdot \ln(\varphi)\end{aligned}\quad (\text{A.601})$$

Das Gleichsetzen beider Ausdrücke ergibt schliesslich:

$$\begin{aligned} -2\sigma_{\ell g} / (\rho_{wl} \cdot r) &= R_w \cdot T \cdot \ln(\varphi) \\ \Leftrightarrow p_c / \rho_{wl} &= R_w \cdot T \cdot \ln(\varphi) \end{aligned} \quad (\text{A.602})$$

Dies ist die Kelvin-Gleichung, also eine wahre Aussage. QED.

#### A.1.10.6. Sorptionsisotherme und Porenwechselwirkung bei peakförmiger Porengrössenverteilung

In diesem Anhang werden Sorptionsisotherme und Porenwechselwirkungsenergie für ein Material berechnet, dessen Porengrössenverteilung die Form einer Gauss'schen Glockenkurve gegeben ist. Diese Verteilung (bereits normiert auf ein Integral von Eins) ist gegeben durch (Bronstein et al., 1995, S.632):

$$f_V(lr) = \frac{1}{V_{por}} \cdot \frac{dV(lr)}{d(lr)} = \frac{1}{\delta_{lr} \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(lr-lr_0)^2}{2\delta_{lr}^2}} \quad (\text{A.603})$$

Die Verteilung ist anschaulich, leider ist das Integral recht aufwendig. Die Sorptionsisotherme muss ausgedrückt werden durch eine Gauss'sche Fehlerfunktion:

$$\begin{aligned} m_{wl}(\varphi) &= \frac{\rho_{wl} \cdot \theta_{por}}{\rho_{REV,m}} \cdot \int_{-\infty}^{lr(\varphi)} f_V(lr') dlr' \\ &= \frac{\rho_{wl} \cdot \theta_{por}}{\rho_{REV,m}} \cdot \frac{1}{\delta_{lr} \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \int_{-\infty}^{lr(\varphi)} e^{-\frac{(lr'-lr_0)^2}{2\delta_{lr}^2}} dlr' \\ |lr'' &= lr' - lr_0; \quad dlr'' = dlr' \end{aligned} \quad (\text{A.604})$$

$$\begin{aligned} m_{wl}(\varphi) &= \frac{\rho_{wl} \cdot \theta_{por}}{\rho_{REV,m}} \cdot \frac{1}{\delta_{lr} \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \int_{-\infty}^{lr(\varphi)-lr_0} e^{-\frac{lr''^2}{2\delta_{lr}^2}} dlr'' \\ |lr''' &= lr'' / (\sqrt{2} \cdot \delta_{lr}); \quad dlr''' = dlr'' / (\sqrt{2} \cdot \delta_{lr}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m_{wl}(\varphi) &= \frac{\rho_{wl} \cdot \theta_{por}}{\rho_{REV,m}} \cdot \frac{1}{\delta_{lr} \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \int_{-\infty}^{(lr(\varphi)-lr_0)/(\sqrt{2} \cdot \delta_{lr})} e^{-lr'''^2} (\sqrt{2} \cdot \delta_{lr}) dlr''' \\ &= \frac{\rho_{wl} \cdot \theta_{por}}{\rho_{REV,m}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_{-\infty}^{(lr(\varphi)-lr_0)/(\sqrt{2} \cdot \delta_{lr})} e^{-lr'''^2} dlr''' \\ &= \frac{\rho_{wl} \cdot \theta_{por}}{\rho_{REV,m}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \left[ \int_0^\infty e^{-lr'''^2} dlr''' + \int_0^{(lr(\varphi)-lr_0)/(\sqrt{2} \cdot \delta_{lr})} e^{-lr'''^2} dlr''' \right] \\ &= \frac{\rho_{wl} \cdot \theta_{por}}{\rho_{REV,m}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \left[ \operatorname{erf}(\infty) + \operatorname{erf}\left(\frac{lr(\varphi) - lr_0}{\sqrt{2} \cdot \delta_{lr}}\right) \right] \\ &= \frac{\rho_{wl} \cdot \theta_{por}}{\rho_{REV,m}} \cdot \frac{1}{2} \cdot \left[ 1 + \operatorname{erf}\left(\frac{lr(\varphi) - lr_0}{\sqrt{2} \cdot \delta_{lr}}\right) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.605})$$

wobei die Gauss'sche Fehlerfunktion definiert ist durch (Bronstein et al., 1995, S.351):

$$\operatorname{erf}(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^x e^{-x^2} \cdot dx \quad (\text{A.606})$$

Es soll nun noch die Porenbindungsenergie ausgerechnet werden. Dazu wird die Umkehrfunktion der Sorptionsisotherme  $\varphi(m_{wl})$  benötigt. Leider ist eine analytische Berechnung der Umkehrfunktion des Gauss'schen Fehlerintegrals nicht möglich. Stattdessen ist es jedoch möglich, die Porenbindungsenergie direkt auszurechnen unter der vereinfachenden Annahme, dass alle Poren in etwa gleich gross sind, d.h.  $\delta r \ll r_0$ .

Es werde also eine zylinderförmige Pore mit Radius  $r_0$  betrachtet. Man erhält nun in genauer Analogie zur Berechnung in Abschnitt 3.3.2.1 für das Differential der Porenwechselwirkungsenergie der Zylinderpore (siehe auch die dortige Illustration):

$$\begin{aligned}
 d\Delta U_{pores,\ell} &= d(-\sigma_{\ell g} \cdot A_{\ell s}) \\
 &= -\sigma_{\ell g} \cdot dA_{\ell s} \\
 &= -\sigma_{\ell g} \cdot 2\pi r_0 \cdot dx \\
 &= -\sigma_{\ell g} \cdot 2\pi r_0 \cdot dV_{wl} / (\pi r_0^2) \\
 &= -\sigma_{\ell g} \cdot 2 \cdot dV_{wl} / r_0 \\
 &= -\sigma_{\ell g} \cdot 2 \cdot dM_{wl} / (\rho_{wl} \cdot r_0)
 \end{aligned} \tag{A.607}$$

Die differentielle spezifische Porenwechselwirkungsenergie ist dann

$$\begin{aligned}
 \frac{d\Delta u_{pores,\ell}}{dm_{wl}} &= \frac{d(M_m \cdot \Delta u_{pores,\ell})}{d(M_m \cdot m_{wl})} = \frac{d\Delta U_{pores,\ell}}{dM_{wl}} \\
 &= -\frac{2 \cdot \sigma_{\ell g}}{r_0 \cdot \rho_{wl}}
 \end{aligned} \tag{A.608}$$

Integration ergibt schliesslich die absolute Porenwechselwirkungsenergie:

$$\begin{aligned}
 \Delta u_{pores,\ell}(m_{wl}) &= \int_0^{m_{wl}} \frac{d\Delta u_{pores,\ell}}{dm_{wl}'} \cdot dm_{wl}' \\
 &= -\frac{\sigma_{\ell g} \cdot 2}{r_0 \cdot \rho_{wl}} \cdot m_{wl}
 \end{aligned} \tag{A.609}$$

Bei Sättigung ergibt sich der folgende Wert:

$$\begin{aligned}
 \Delta u_{pores,\ell}(m_{wl,sat}) &= -\frac{\sigma_{\ell g} \cdot 2}{r_0 \cdot \rho_{wl}} \cdot m_{wl,sat} \\
 \left| m_{wl,sat} = \rho_{wl} \cdot V_{por} / M_m = \rho_{wl} \cdot \frac{V_{por} / V_{REV}}{M_m / V_{REV}} = \rho_{wl} \cdot \frac{\theta_{por}}{\rho_{REV,m}} \right. \\
 &= -\frac{\sigma_{\ell g} \cdot 2}{r_0} \cdot \frac{\theta_{por}}{\rho_{REV,m}}
 \end{aligned} \tag{A.610}$$

Zur Kontrolle kann dieses Ergebnis auch auf andere Weise erhalten werden, indem man sich unter  $f_V$  eine sehr enge Gauss-Normalverteilung bzw. einen sogenannten „Dirac-Peak“ um den Radius  $r_0$  vorstellt. Man kann die Porenwechselwirkung bei Sättigung unter Verwendung einer Formel aus Abschnitt 3.3.2.1 wie folgt berechnen:

$$\begin{aligned}
 \Delta u_{pores}(r_{sat} = \infty) &= -\frac{2\sigma_{\ell g} \cdot \theta_{por}}{\rho_{REV,m}} \cdot \int_0^\infty \frac{f_V(r')}{r'} dr' \\
 &= -\frac{2\sigma_{\ell g} \cdot \theta_{por}}{\rho_{REV,m}} \cdot \frac{1}{r_0}
 \end{aligned} \tag{A.611}$$

Die beiden Ergebnisse sind identisch. QED.

#### A.1.10.7. Die Porenwechselwirkung bei Mikroporenkondensation

Die Sorptionsisotherme nach der Dubinin-Asthakov-Gleichung (siehe Haupttext, Abschnitt 3.3.3)

$$\frac{\theta_\ell}{\theta_{por}} = \exp \left( - \left( \frac{A}{E_0 \cdot \beta} \right)^n \right) \quad (\text{A.612})$$

wird wie folgt umgeformt:

$$\begin{aligned} \ln \left( \frac{V_\ell / V_{REV}}{\theta_{por}} \right) &= - \left( \frac{A}{E_0 \cdot \beta} \right)^n \\ \Leftrightarrow \left( - \ln \left( \frac{M_{w\ell} / \rho_{w\ell}}{V_{REV} \cdot \theta_{por}} \right) \right)^{1/n} \cdot \frac{E_0 \cdot \beta}{M_{mol,w}} &= \frac{A}{M_{mol,w}} \\ \Leftrightarrow \left( - \ln \left( \frac{M_m}{V_{REV} \cdot \rho_{w\ell} \cdot \theta_{por}} \cdot m_{w\ell} \right) \right)^{1/n} \cdot \frac{E_0 \cdot \beta}{M_{mol,w}} &= - \frac{d(\Delta u_{pores,\ell})}{dm_{w\ell}} \\ \Leftrightarrow \frac{d(\Delta u_{pores,\ell})}{dm_{w\ell}} &= - \frac{E_0 \cdot \beta}{M_{mol,w}} \cdot \left( - \ln \left( \frac{\rho_{REV,m}}{\rho_{w\ell} \cdot \theta_{por}} \cdot m_{w\ell} \right) \right)^{1/n} \end{aligned} \quad (\text{A.613})$$

Dabei wurde die folgende Beziehung verwendet (siehe Abschnitt 3.3.3):

$$- \frac{A}{M_{mol,w}} = \frac{d(\Delta u_{pores,\ell})}{dm_{w\ell}} \quad (\text{A.614})$$

Vereinfacht auf die Dubinin-Radushkevitch-Gleichung mit  $n = 2$  ergibt sich

$$\frac{d(\Delta u_{pores,\ell})}{dm_{w\ell}} = - \frac{E_0 \cdot \beta}{M_{mol,w}} \cdot \sqrt{- \ln \left( \frac{\rho_{REV,m}}{\rho_{w\ell} \cdot \theta_{por}} \cdot m_{w\ell} \right)} \quad (\text{A.615})$$

Die Integration kann nur teilweise durchgeführt werden,

$$\begin{aligned} \Delta u_{pores,\ell}(m_{w\ell}) &= - \frac{E_0 \cdot \beta}{M_{mol,w}} \cdot \int_0^{m_{w\ell}} \sqrt{- \ln \left( \frac{\rho_{REV,m}}{\rho_{w\ell} \cdot \theta_{por}} \cdot m_{w\ell}' \right)} \cdot dm_{w\ell}' \\ \left| \begin{aligned} \theta_{w\ell/por} &\equiv \theta_{w\ell} / \theta_{por} = \frac{\rho_{REV,m}}{\rho_{w\ell} \cdot \theta_{por}} \cdot m_{w\ell} \\ d\theta_{w\ell/por} &= \frac{\rho_{REV,m}}{\rho_{w\ell} \cdot \theta_{por}} \cdot dm_{w\ell} \end{aligned} \right. \quad (\text{A.616}) \\ &= - \frac{E_0 \cdot \beta}{M_{mol,w}} \cdot \int_0^{\theta_{w\ell/por}(m_{w\ell})} \sqrt{- \ln \left( \theta_{w\ell/por}' \right)} \cdot \frac{\rho_{w\ell} \cdot \theta_{por}}{\rho_{REV,m}} \cdot d\theta_{w\ell/por}' \\ &= \frac{E_0 \cdot \beta}{M_{mol,w}} \cdot \frac{\rho_{w\ell} \cdot \theta_{por}}{\rho_{REV,m}} \cdot \int_0^{\theta_{w\ell/por}(m_{w\ell})} - \sqrt{- \ln \left( \theta_{w\ell/por}' \right)} \cdot d\theta_{w\ell/por}' \end{aligned}$$

Dabei wurde die Volumensättigung  $\theta_{w\ell/por}$  eingeführt:

$$\begin{aligned}\theta_{w\ell/por} &= \theta_{w\ell}/\theta_{por} \\ &= (V_{w\ell}/V_{REV}) / (V_{por}/V_{REV}) \\ &= V_{w\ell}/V_{por}\end{aligned}\tag{A.617}$$

Sie liegt zwischen 0 (trockenes Material) und 1 (vollständig wassergesättigtes Material).

Eine Zerlegung der Porenwechselwirkungsenergie in einen materialabhängigen konstanten Faktor und einen Integralterm, welcher nur von der Volumensättigung abhängt, ergibt schliesslich:

$$\begin{aligned}\Delta u_{pores,\ell}(\theta_{w\ell/por}) &= \frac{E_0 \cdot \beta}{M_{mol,w}} \cdot \frac{\rho_{w\ell} \cdot \theta_{por}}{\rho_{REV,m}} \cdot \Delta u_{pores,norm,\ell}(\theta_{w\ell/por}) \\ \Delta u_{pores,norm,\ell}(\theta_{w\ell/por}) &\equiv \int_0^{\theta_{w\ell/por}(m_{w\ell})} -\sqrt{-\ln(\theta_{w\ell/por}')} \cdot d\theta_{w\ell/por}'\end{aligned}\tag{A.618}$$

#### A.1.10.8. Die inverse Sorptionsisotherme im BET-Modell

Die Sorptionsisotherme  $m_{w\ell}(\varphi)$  nach dem BET-Modell lautet (siehe Haupttext, Abschnitt 3.3.4):

$$m_{w\ell}(\varphi) = m_{w\ell,mono} \cdot \frac{1}{1-\varphi} \cdot \left( \frac{C \cdot \varphi \cdot (1-\varphi)^{-1}}{1 + C \cdot \varphi \cdot (1-\varphi)^{-1}} \right)$$

Zunächst wird die inverse Sorptionsisotherme  $\varphi(m_{w\ell})$  benötigt. Die entsprechende Rechnung ist trivial, aber etwas länglich. Es ist

$$\begin{aligned}m_{w\ell}(\varphi) &= m_{w\ell,mono} \cdot \frac{1}{1-\varphi} \cdot \left( \frac{C \cdot \varphi \cdot (1-\varphi)^{-1}}{1 + C \cdot \varphi \cdot (1-\varphi)^{-1}} \right) \\ &= m_{w\ell,mono} \cdot \frac{C \cdot \varphi \cdot (1-\varphi)^{-1}}{(1-\varphi) + C \cdot \varphi} \\ &= m_{w\ell,mono} \cdot \frac{C \cdot \varphi}{(1-\varphi)^2 + C \cdot \varphi \cdot (1-\varphi)} \\ \Leftrightarrow (1-\varphi)^2 + C \cdot \varphi \cdot (1-\varphi) &= m_{w\ell,mono} \cdot \frac{C \cdot \varphi}{m_{w\ell}} \\ \Leftrightarrow (1-\varphi)^2 + C \cdot \varphi - C \cdot \varphi^2 - C \cdot \frac{m_{w\ell,mono}}{m_{w\ell}} \cdot \varphi &= 0 \\ \Leftrightarrow \varphi^2 - 2 \cdot \varphi + 1 + C \cdot \varphi - C \cdot \varphi^2 - C \cdot \frac{m_{w\ell,mono}}{m_{w\ell}} \cdot \varphi &= 0 \\ \Leftrightarrow \varphi^2 - C \cdot \varphi^2 - 2 \cdot \varphi + C \cdot \varphi - C \cdot \frac{m_{w\ell,mono}}{m_{w\ell}} \cdot \varphi + 1 &= 0 \\ \Leftrightarrow (1-C) \cdot \varphi^2 + \left( -2 + C - C \cdot \frac{m_{w\ell,mono}}{m_{w\ell}} \right) \cdot \varphi + 1 &= 0 \\ \Leftrightarrow \varphi^2 + \frac{1}{1-C} \cdot \left( -2 + C - C \cdot \frac{m_{w\ell,mono}}{m_{w\ell}} \right) \cdot \varphi - \frac{1}{C-1} &= 0\end{aligned}\tag{A.619}$$

$$\Leftrightarrow \varphi^2 + \frac{1}{1-C} \cdot \left( -2 + C \cdot \left( 1 - \frac{m_{w\ell,mono}}{m_{w\ell}} \right) \right) \cdot \varphi - \frac{1}{C-1} = 0$$

Dieser Ausdruck muss durch quadratische Ergänzung gelöst werden:

$$\begin{aligned} a^2 + 2 \cdot a \cdot b - c^2 &= 0 \\ \Leftrightarrow \dots & \\ \Leftrightarrow a &= -b \mp \sqrt{b^2 + c^2} \end{aligned} \quad (\text{A.620})$$

Man identifiziert:

$$\begin{aligned} a &= \varphi \\ b &= \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{1-C} \cdot \left( -2 + C \cdot \left( 1 - \frac{m_{w\ell,mono}}{m_{w\ell}} \right) \right) \\ c^2 &= \frac{1}{C-1} \end{aligned} \quad (\text{A.621})$$

und somit

$$\begin{aligned} \varphi &= -\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{1-C} \cdot \left( -2 + C \cdot \left( 1 - \frac{m_{w\ell,mono}}{m_{w\ell}} \right) \right) \\ &\mp \sqrt{\frac{1}{4} \cdot \left( \frac{1}{1-C} \right)^2 \cdot \left( -2 + C \cdot \left( 1 - \frac{m_{w\ell,mono}}{m_{w\ell}} \right) \right)^2 + \frac{1}{C-1}} \end{aligned} \quad (\text{A.622})$$

Es muss nur das positive Zeichen vor der Wurzel berücksichtigt werden.

#### A.1.10.9. Kondensationspotential bei Lufteinschluss

Nachfolgend sollen für das System einer Kondensatphase  $\ell$ , welche aus flüssigem Wasser  $w\ell$  und eingeschlossener Luft  $a\ell$  besteht, Energie, intensive Zustandsgrößen, Porenwechselwirkungsenergien und schliesslich das thermodynamische Kondensationspotential berechnet werden. Weitere Erläuterungen und Illustrationen des Systems befinden sich im Haupttext (Abschnitt 3.4.2).

*Intensive Zustandsgrößen, Energie und Porenwechselwirkungsenergie*

Die Energie der Kondensatphase ist im linearen Modell (Abschnitt 2.4.3) gegeben durch:

$$\begin{aligned} u_{wg}(T) &= (c_{p,wg} - R_w) \cdot (T - T_0) \\ u_{ag}(T) &= (c_{p,ag} - R_a) \cdot (T - T_0) \\ u_{free,\ell}(T) &= c_{p,\ell} \cdot (T - T_0) + u_{free,w(\ell-g)}(T_0) \\ &\quad \left| u_{free,w(\ell-g)}(T_0) = R_w \cdot T_0 - r(T_0, p_{g,0}) - p_{g,0}/\rho_{w\ell} \right. \\ u_s(T) &= c_{p,ms} \cdot T \end{aligned} \quad (\text{A.623})$$

und

$$\begin{aligned} U_{w\ell} &= N_{w\ell} \cdot M_{mol,w} \cdot c_{p,w} \cdot (T - T_0) + \Delta U_{pores,w\ell}(V_\ell, N_{m\ell}) \\ &= U_{free,w\ell}(T, N_{w\ell}, V_{w\ell}) + \Delta U_{pores,w\ell}(V_\ell, N_{m\ell}) \end{aligned} \quad (\text{A.624})$$

Für die darin enthaltene Luftblase lautet die analoge Gleichung:

$$\begin{aligned} U_{a\ell} &= N_{a\ell} \cdot M_{mol,a} \cdot (c_{p,a} - R_a) \cdot (T - T_0) + \Delta U_{pores,a\ell}(V_{a\ell}, N_{m\ell}) \\ &= U_{free,a\ell}(T, N_{a\ell}) + \Delta U_{pores,a\ell}(V_{a\ell}, N_{m\ell}) \end{aligned} \quad (\text{A.625})$$



Das gesamte Kondensatsystem  $\Sigma_\ell = \Sigma_{w\ell+al}$  betrachtet wird, mit der Energie

$$U_\ell = U_{w\ell} + U_{al} \quad (\text{A.626})$$

Die beiden Systeme  $\Sigma_{w\ell}, \Sigma_{al}$  sind nicht wirklich getrennt, weil die Porenwechselwirkungsenergie  $\Delta U_{pores,w\ell}$  des Systems  $\Sigma_{w\ell}$  vom Gesamtvolumen  $V_\ell$  (und nicht vom Teilvolumen  $V_{w\ell}$ ) abhängt. Man muss also bei den intensiven Zustandsgrößen vorsichtig sein.

Die Oberflächenenergie der eingeschlossenen Luftblase  $\Delta U_{pores,al}$  soll hier nur ganz einfach modelliert werden, indem kugelförmige Luftblase mit einheitlichem Radius  $r$  angenommen werden.

$$\begin{aligned} A_{al} &= 4\pi r^2; \quad V_{al} = 4/3 \cdot \pi \cdot r^3 \Leftrightarrow r = [3/ (4 \cdot \pi) \cdot V_{al}]^{1/3} \\ A_{al} &= 4\pi \cdot [3/ (4 \cdot \pi) \cdot V_{al}]^{2/3} \\ \Delta U_{surface,al} &= A_{al} \cdot \sigma_{\ell g} = 4\pi \cdot [3/ (4 \cdot \pi) \cdot V_{al}]^{2/3} \cdot \sigma_{\ell g} \end{aligned} \quad (\text{A.627})$$

Die Energie der Luftblase ergibt sich damit zu

$$U_{al} = M_{al} \cdot (c_{p,wa} - R_a) \cdot (T - T_0) + 4\pi \cdot [3/ (4 \cdot \pi) \cdot V_{al}]^{2/3} \cdot \sigma_{\ell g} \quad (\text{A.628})$$

Es sollen nun die Gleichgewichtsbedingungen untersucht werden. Zunächst ist trivialerweise

$$T_{al} = T_{w\ell} = T \quad (\text{A.629})$$

Zwischen Gasblase  $al$  und flüssigem Wasser  $w\ell$  besteht ein Druckgleichgewicht. Dies entspricht einem einfachen 1:1 - Austauschprozess (vgl. Abschnitt 2.2.2.4):

$$\delta V_\ell = 0; \quad \delta V_{al} = -\delta V_{w\ell} \quad (\text{A.630})$$

Da das Gesamtvolumen  $V_\ell$  unverändert bleibt, erfolgt keine Änderung der Oberflächenenergie  $\Delta U_{pores,w\ell}$ . Der Druck welcher zur Volumenänderung  $\delta V_{w\ell}$  gehört, entspricht dann dem freien Druck  $p_{free,w\ell}$  und das Druckgleichgewicht ergibt sich nach Abschnitt 2.2.2.4 wie folgt:

$$p_{al} = p_{free,w\ell} \quad (\text{A.631})$$

Der Druck  $p_{free,al}$  innerhalb der Luftblase lässt sich schliesslich wie folgt bestimmen:

$$\begin{aligned} p_{al} &= p_{free,al} - \partial \Delta U_{surface,al} / \partial V_{al} \\ &= p_{free,al} - \partial \left( 4\pi \cdot [3/ (4 \cdot \pi) \cdot V_{al}]^{2/3} \cdot \sigma_{\ell g} \right) / \partial V_{al} \\ &= p_{free,al} - 4\pi \cdot \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{2/3} \cdot \frac{2}{3} \cdot V_{al}^{-1/3} \cdot \sigma_{\ell g} \\ &= p_{free,al} - 2 \cdot \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{-1/3} \cdot \sigma_{\ell g} \cdot V_{al}^{-1/3} \end{aligned} \quad (\text{A.632})$$

Der Druck  $p_{free,al}$  innerhalb der Luftblase ist also gegenüber dem Druck  $p_{free,w\ell}$  in der freien Flüssigkeit aufgrund der Oberflächenspannung bzw. der Tendenz der Luftblase, sich zusammenzuziehen, erhöht. Die Druckdifferenz lässt sich analog zum Kapillardruck  $p_c$  der Kondensatphase definieren:

$$\begin{aligned} p_{c,al} &\equiv p_{free,al} - p_{free,w\ell} \\ &= p_{free,al} - p_{al} \\ &= \partial \Delta U_{surface,al} / \partial V_{al} \\ &= 2 \cdot (3/4\pi)^{-1/3} \cdot \sigma_{\ell g} \cdot V_{al}^{-1/3} \\ &> 0 \end{aligned} \quad (\text{A.633})$$

Schliesslich soll noch das Druckgleichgewicht zwischen Kondensatphase  $\ell$  und Gasnetzwerk  $g$  hergeleitet werden. Intensive Zustandsgrössen und Gleichgewicht sind für die folgenden extensiven Zustandsgrössen der Kondensatphase zu ermitteln:

$$\Sigma_\ell : S_\ell, V_{w\ell}, N_{w\ell}, V_{a\ell}, N_{a\ell}, N_{m\ell} \quad (\text{A.634})$$

zu ermitteln. Der Volumentauch für das Druckgleichgewicht lautet:

$$\delta V_{w\ell} \leftrightarrow \delta V_g \quad (\text{A.635})$$

Das ist bei den Zustandsgrössen ein 1:1 - Volumentauch und man erwartet (Abschnitt 2.2.2.4):

$$p_{w\ell} = p_g \quad (\text{A.636})$$

Allerdings ist die Zustandsgrösse  $p_{w\ell}$  etwas abstrakt. Man formt daher um:

$$\begin{aligned} p_{w\ell} &= - \frac{\partial U(S_\ell, V_{w\ell}, N_{w\ell}, V_{a\ell}, N_{a\ell}, N_{m\ell})}{\partial V_{w\ell}} \\ &= -\partial U_{free,w\ell} / \partial V_{w\ell} - \partial \Delta U_{pores,w\ell}(V_\ell, N_{m\ell}) / \partial V_{w\ell} \\ &= p_{free,w\ell} - \partial \Delta U_{pores,w\ell}(V_\ell, N_{m\ell}) / \partial V_\ell \cdot \partial (V_{w\ell} + V_{a\ell}) / \partial V_{w\ell} \\ &= p_{free,w\ell} - \partial \Delta U_{pores,w\ell}(V_\ell, N_{m\ell}) / \partial V_\ell \\ &= p_{free,w\ell} - p_c \end{aligned} \quad (\text{A.637})$$

Dies ist identisch mit dem Ergebnis, welches man für den Druck  $p_\ell$  im System ohne Luftblase erhält. Es ergibt sich also die bekannte Beziehung für den Kapillardruck:

$$\begin{aligned} p_c &= p_{free,w\ell} - p_g < 0 \\ \Leftrightarrow p_g &= p_{free,w\ell} - p_c \end{aligned} \quad (\text{A.638})$$

Insgesamt ist nun die Differenz zwischen Gasdruck  $p_{free,ag}$  in der Luftblase und Gasdruck  $p_g$  im Perkulationsnetzwerk wie folgt gegeben:

$$p_g = p_{free,al} - \underbrace{p_{c,al}}_{>0} - \underbrace{p_c}_{<0} \quad (\text{A.639})$$

Diese Situation ist in der Grafik 183 illustriert. Das abstrakt hergeleitete Ergebnis stimmt völlig mit der einfachen Vorstellung überein: Kommt man aus der Luftblase  $al$  in flüssigen Bereich  $w\ell$ , dann ist der Druck  $p_{free,\ell}$  aufgrund der Oberflächenspannung der Blase dort um den Betrag  $p_{c,al}$  niedriger, weil die Blase versucht, sich zusammenzuziehen. Kommt man aus dem Kondensatbereich in die Gasphase  $g$ , dann steigt der Druck um den Betrag des Kapillardrucks  $p_c$  an, entsprechend der Oberflächenspannung der Kondensatphase.

Logischerweise muss der Radius der Luftblase stets etwas kleiner sein, als der Radius des Kondensates:

$$\begin{aligned} r_{al} &< r_{kelvin,w\ell} \\ \Rightarrow r_{kelvin,w\ell} &= \alpha_{al} \cdot r_{al} \\ \alpha_{al} &> 1 \end{aligned} \quad (\text{A.640})$$

Dabei wurde der Faktor  $\alpha_{al}$  eingeführt als Verhältnis von Porenradius zu Luftblasenradius. Wie man leicht zeigt, gibt dieser Faktor auch das Verhältnis der „Kapillardrücke“  $p_c$  und  $p_{c,al}$  an:

$$\begin{aligned} p_{c,al} &= 2\sigma_{\ell g} / r_{al} = -\alpha_{al} \cdot 2\sigma_{\ell g} / r_{kelvin,w\ell} \approx -\alpha_{al} \cdot p_c \\ \Rightarrow p_{c,al} &= \alpha_{al} \cdot |p_c| \end{aligned} \quad (\text{A.641})$$

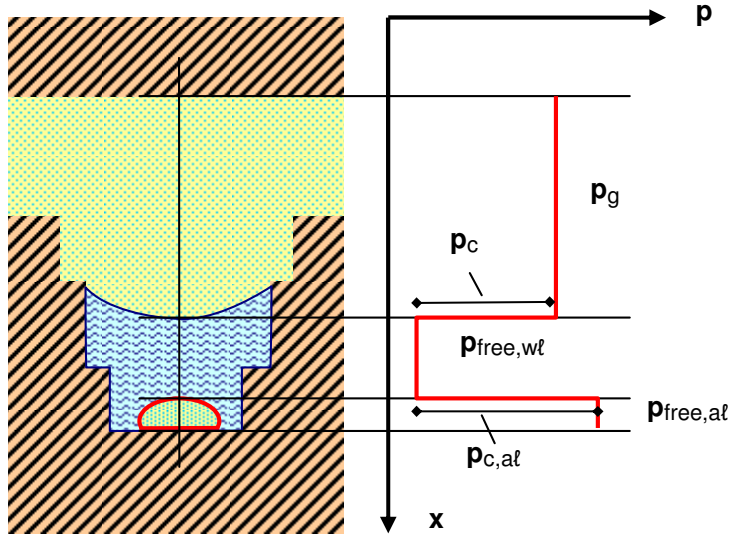


Abbildung 183. Druckverlauf in einer Kapillare mit Luftschluss. Der Druck  $p_{free,wl}$  der Flüssigkeit (ohne Oberflächenenergie) ist kleiner als der Druck  $p_g$  im Perkolationsnetzwerk sowie der Druck  $p_{free,al}$  in der Luftblase. Der Druck in der Luftblase seinerseits ist etwas grösser als der Druck im Perkolationsnetzwerk, weil die Oberfläche der Blase stärker gekrümmt ist.

Daraus ergibt sich dann schliesslich, um wie viel der Luftdruck  $p_{free,al}$  innerhalb der Blase grösser als der Luftdruck  $p_g$  im Perkolationsnetzwerk ist:

$$\begin{aligned}
 p_{free,al} - p_g &= p_{c,al} + p_c \\
 &= \alpha_{al} \cdot (-p_c) + p_c \\
 &= (\alpha_{al} - 1) \cdot (-p_c) \\
 &= (\alpha_{al} - 1) \cdot |p_c|
 \end{aligned} \tag{A.642}$$

Ist Luftblase ähnlich gross wie der Krümmungsradius der Kapillaren ( $\alpha_{al} \approx 1$ ), dann ist der Luftdruck im Gasnetzwerk ähnlich gross wie der Luftdruck in der Gasblase, weil die Oberflächenspannungen von Kondensatphase und Luftblase bzw. die „Kapillardrücke“  $p_c$  und  $p_{c,al}$  sich gegenseitig aufheben.

Nach Anwendung des Druckgleichgewichts  $p_{al} = p_{free,wl}$  verbleibt nur noch eine unabhängige Zustandsgrösse, welche die Luftblase beschreibt. Dies kann das Volumen  $V_{al}$  oder die Teilchenzahl  $N_{al}$  der darin enthaltenen Gasteilchen sein.

#### Thermodynamisches Kondensationspotential

Es soll nun das Kondensationspotential für das erweiterte System  $\ell = wl + al$  mit der zusätzlichen unabhängigen Zustandsgrösse  $N_{al}$  berechnet werden. Zwischen dem Kondensatsystem und der Umgebung kommt es zu zwei Nichtgleichgewichts - Austauschprozessen, nämlich zum Verdampfungsaustausch (Austausch von  $N_{wl}$ ) und zur Luftdiffusion (Austausch von  $N_{al}$ ). Das thermodynamische Potential muss nun bei festen Randbedingungen bezüglich beider Grössen gleichzeitig extremal werden.

Glücklicherweise wurde ja im Theorieteil (Abschnitt 2.3, Anhang A.1.6.2) ein allgemeines Verfahren zur Ermittlung von thermodynamischen Potentialen entwickelt, sodass die Erweiterung recht einfach ist.

Die Zustandsgrößen der Kondensatphase mit Lufteinschluss lauten:

$$\vec{X} = \begin{pmatrix} S_\ell, V_\ell \\ N_{wl}, N_{al} \\ N_{ml} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{X}_{exch,eq} \\ \vec{X}_{exch,noeq} \\ \vec{X}_{noexch} \end{pmatrix} \quad (\text{A.643})$$

Vier Zustandsgrößen zählen zu  $\vec{X}_{exch}$ , d.h. sie werden mit der Umgebung ausgetauscht, zwei davon über Gleichgewichtsaustausch *eq* (Temperatur- und Druckgleichgewicht) und zwei über Ungleichgewichtsaustausch *noeq* (Verdampfung, Luftdiffusion). Das materialkonstante Referenzvolumen  $N_{ml}$  bleibt unverändert *noexch*. Alle Austauschprozesse sind einfache 1:1 - Austauschprozesse mit der Umgebung:

$$\delta \vec{X}_{exch} = \begin{pmatrix} \delta U_\ell \\ \delta V_\ell \\ \delta N_{wl} \\ \delta N_{al} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \delta U_{env} \\ \delta V_{g,env} \\ \delta N_{wg,env} \\ \delta N_{ag,env} \end{pmatrix} = -\delta \vec{X}_{exch,env} \quad (\text{A.644})$$

Die Formel für das thermodynamische Potential der Kondensatphase erweitert sich dann auf triviale Weise:

$$\begin{aligned} \Phi_{TD,\ell} &= U - \vec{P}_{exch,eq} \cdot \vec{X}_{exch,eq} - \vec{P}_{exch,env,noeq} \cdot \vec{X}_{exch,noeq} \\ &= U_\ell - T \cdot S_\ell - (-p_g) \cdot V_\ell - \mu_{wg} \cdot N_{wl} - \mu_{ag} \cdot N_{al} \end{aligned} \quad (\text{A.645})$$

bzw. in massenbezogener Schreibweise,

$$\Phi_{TD,\ell} = U_\ell - T \cdot S_\ell - (-p_g) \cdot V_\ell - \mu_{mass,wg} \cdot M_{wl} - \mu_{mass,ag} \cdot M_{al} \quad (\text{A.646})$$

Gegenüber dem Fall ohne Luftblasen kommt der Term  $\mu_{ag} \cdot N_{al}$  hinzu. Das Kondensationspotential soll nun im linearen Modell dargestellt werden mit Hilfe der in Abschnitt 2.4.3 ermittelten Formeln. Zunächst können die Formeln für Energie und Entropie um die Luftblasenkomponente (*al*) erweitert werden. Diese ist ein gasförmiges Untersystem (analog *ag*) mit Porenenergie. Die Energie lautet offensichtlich:

$$\begin{aligned} U_\ell &= M_{wl} \cdot u_{free,\ell}(T) + \Delta U_{pores,wl}(V_\ell, M_m) \\ &\quad + M_{al} \cdot u_{free,al}(T) + \Delta U_{pores,al}(V_{al}, M_m) \\ &= M_{wl} \cdot \left[ (c_{p,wl} - R_w) \cdot (T - T_0) + u_{free,w(\ell-g)}(T_0) \right] + M_m \cdot \Delta u_{pores,wl}(V_\ell) \\ &\quad + M_{al} \cdot (c_{p,ag} - R_a) \cdot (T - T_0) + M_m \cdot \Delta u_{pores,al}(V_{al}) \end{aligned} \quad (\text{A.647})$$

Die Entropie lautet:

$$\begin{aligned} S_\ell &= M_{wl} \cdot s_{free,wl} + M_{al} \cdot s_{free,al} \\ &= M_{wl} \cdot \left[ c_{p,\ell} \cdot \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + s_{free,w(\ell-g)}(T_0, p_{g,0}, p_{wg,0}) \right] \\ &\quad + M_{al} \cdot \left[ c_{p,ag} \cdot \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) - R_a \cdot \ln \left( \frac{p_{free,al}}{p_{ag,0}} \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.648})$$

Der Druck  $p_{al}$  in der Gasblase muss sich auf den gleichen Referenzdruck beziehen wie der Druck  $p_{ag}$  der umgebenden Gasphase, also auf  $p_{ag0}$ . Die in  $U_\ell$  und  $S_\ell$  noch benötigten Ausdrücke sind:

$$\begin{aligned} s_{free,w(\ell-g)}(T_0, p_{g,0}, p_{wg,0}) &= -r(T_0, p_{g,0})/T_0 - R_w \ln(p_{wg,sat}/p_{wg,0}) \\ u_{free,w(\ell-g)}(T_0) &= R_w \cdot T_0 - r(T_0, p_{g,0}) - p_{g,0}/\rho_{w\ell} \end{aligned} \quad (A.649)$$

Neben Energie und Entropie werden auch die chemischen Potentiale aus Abschnitt 2.4.3 benötigt:

$$\begin{aligned} \mu_{mass,wg} &= u_{wg} - T \cdot s_{wg} + R_w \cdot T \\ &= (c_{p,wg} - R_w) \cdot (T - T_0) \\ &\quad - T \cdot \left[ c_{p,wg} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - R_w \cdot \ln\left(\frac{p_{wg}}{p_{wg,0}}\right) \right] + R_w \cdot T \\ \mu_{mass,ag} &= u_{ag} - T \cdot s_{ag} + R_a \cdot T \\ &= (c_{p,ag} - R_a) \cdot (T - T_0) \\ &\quad - T \cdot \left[ c_{p,ag} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - R_a \cdot \ln\left(\frac{p_{ag}}{p_{ag,0}}\right) \right] + R_a \cdot T \end{aligned} \quad (A.650)$$

Damit sind alle Terme gegeben, die in das Kondensationspotential  $\Phi_{TD,\ell}$  eingesetzt werden müssen, abgesehen von den Porenwechselwirkungsenergien. Jedoch ist das Potential noch von zu vielen Zustandsgrößen abhängig. Man identifiziert:  $M_{w\ell}$ ,  $M_m$ ,  $M_{al}$ ,  $T$ ,  $V_\ell$ ,  $V_{al}$ ,  $p_{free,al}$ ,  $p_{wg}$ ,  $p_{ag}$ .

Es sollen zunächst nur die folgenden Zustandsgrößen verwendet werden:

$$M_m, T, V_\ell, \theta_{al}, p_{wg}, p_g \quad (A.651)$$

wobei sich die Größen  $V_\ell$  und  $\theta_{al}$  entsprechend dem Gleichgewichtszustand einstellen können. Einige fehlende Größen ergeben sich sofort:

$$\begin{aligned} V_{al} &= \theta_{al} \cdot V_\ell \\ V_{w\ell} &= (1 - \theta_{al}) \cdot V_\ell \\ M_{w\ell} &= \rho_{w\ell} \cdot (1 - \theta_{al}) \cdot V_\ell \\ p_{ag} &= p_g - p_{wg} \end{aligned} \quad (A.652)$$

Damit verbleiben noch  $p_{free,al}$  und  $M_{al}$  als unbekannte Größen.  $p_{free,al}$  muss berechnet werden durch:

$$p_{free,al} = p_g + p_{c,al} + p_c \quad (A.653)$$

mit den Kapillardrücken von Kondensatphase und Luftblase:

$$\begin{aligned} p_c &= d\Delta U_{pores,\ell}/dV_\ell \\ p_{c,al} &= d\Delta U_{pores,al}/dV_{al} \end{aligned} \quad (A.654)$$

Diese müssen aufgrund des Sorptionsmodells und des Luftblasenmodells ermittelt werden. Alternativ kann der sehr viel einfachere Ansatz eines konstanten Überdrucks in der Gasblase gewählt werden:

$$p_{free,al} = \alpha_{al} \cdot p_g \quad (A.655)$$

Ist der Druck  $p_{free,al}$  bekannt, dann kann auch die Masse  $M_{al}$  über das ideale Gasgesetz ermittelt werden:

$$M_{al} = \frac{p_{free,al} \cdot V_{al}}{R_a \cdot T} \quad (A.656)$$

Mit diesen Formeln sind die allgemeinen Gleichungen für das Kondensationspotential bei Lufteinschluss gegeben. Wie bisher bei den Modellen ohne Lufteinschluss ist zur konkreten Berechnung des Kondensationspotentials lediglich die Angabe der Porenwechselwirkungsenergie  $\Delta U_{pores,\ell}$  erforderlich. Hinzu kommt jetzt noch die Oberflächenenergie des Lufteinschlusses  $\Delta U_{pores,al}$ .

*Vereinfachung auf den Fall von Referenzbedingungen*

Bereits im linearen Modell ohne Luftblase zeigte sich, dass sich die Ausdrücke wesentlich vereinfachen, wenn nur der Fall  $T = T_0$  und  $p_g = p_{g,0}$  betrachtet wird.

Das soll daher nachfolgend auch für den Fall des Lufteinschlusses nachvollzogen werden. Die relative Luftfeuchte  $\varphi$  bzw. der Dampfdruck  $p_{wg}$  ist beliebig, aber der Referenzdampfdruck soll beim Sättigungsdampfdruck liegen:  $p_{wg,0} = p_{wg,sat}$ . Dann ergeben sich folgende Funktionen.

Energie und Entropie:

$$U_\ell = M_{wl} \cdot u_{free,w(\ell-g)}(T_0) + M_m \cdot \Delta u_{pores,w\ell}(V_\ell) + M_m \cdot \Delta u_{pores,al}(V_{al}) \quad (A.657)$$

$$S_\ell = M_{wl} \cdot s_{free,w(\ell-g)}(T_0, p_{g,0}, p_{wg,sat}) - M_{al} \cdot R_a \cdot \ln\left(\frac{p_{free,al}}{p_{ag,0}}\right) \quad (A.658)$$

mit

$$u_{free,w(\ell-g)}(T_0) = R_w \cdot T_0 - r(T_0, p_{g,0}) - p_{g,0}/\rho_{wl} \quad (A.659)$$

$$s_{free,w(\ell-g)}(T_0, p_{g,0}, p_{wg,sat}) = -r(T_0, p_{g,0})/T_0 \quad (A.660)$$

Chemische Potentiale:

$$\begin{aligned} \mu_{mass,wg} &= R_w \cdot T_0 \cdot \ln\left(\frac{p_{wg}}{p_{wg,sat}}\right) + R_w \cdot T_0 \\ \mu_{mass,ag} &= R_a \cdot T_0 \cdot \ln\left(\frac{p_{ag}}{p_{ag,0}}\right) + R_a \cdot T_0 \end{aligned} \quad (A.661)$$

Die Ausdrücke werden in das Kondensationspotential eingesetzt:

$$\begin{aligned} \Phi_{TD,\ell} &= U_\ell - T_0 \cdot S_\ell - (-p_{g,0}) \cdot V_\ell - \mu_{mass,wg} \cdot M_{wl} - \mu_{mass,ag} \cdot M_{al} \\ &= \cancel{M_{wl} \cdot R_w \cdot T_0} - \cancel{M_{wl} \cdot r(T_0, p_{g,0})} - M_{wl} \cdot p_{g,0}/\rho_{wl} \\ &\quad + M_m \cdot \Delta u_{pores,w\ell}(V_\ell) + M_m \cdot \Delta u_{pores,al}(V_{al}) \\ &\quad + \cancel{M_{wl} \cdot r(T_0, p_{g,0})} + M_{al} \cdot R_a \cdot T_0 \ln(p_{free,al}/p_{ag,0}) \\ &\quad + p_{g,0} \cdot V_\ell \\ &\quad - M_{wl} \cdot R_w \cdot T_0 \cdot \ln(p_{wg}/p_{wg,sat}) - \cancel{M_{wl} \cdot R_w \cdot T_0} \\ &\quad - M_{al} \cdot R_a \cdot T_0 \cdot \ln(p_{ag}/p_{ag,0}) - M_{al} \cdot R_a \cdot T_0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Phi_{TD,\ell} &= p_{g,0} \cdot (V_\ell - V_{w\ell}) - M_{al} \cdot R_a \cdot T_0 \\
&\quad + M_m \cdot \Delta u_{pores,w\ell}(V_\ell) + M_m \cdot \Delta u_{pores,al}(V_{al}) \\
&\quad + M_{al} \cdot R_a \cdot T_0 \left( \ln(p_{free,al}/p_{ag,0}) - \ln(p_{ag}/p_{ag,0}) \right) \\
&\quad - M_{w\ell} \cdot R_w \cdot T_0 \cdot \ln(p_{wg}/p_{wg,sat})
\end{aligned}$$

und schliesslich

$$\begin{aligned}
\Phi_{TD,\ell} &= M_m \cdot \Delta u_{pores,w\ell}(M_m, V_\ell) - M_{w\ell} \cdot R_w \cdot T_0 \cdot \ln(p_{wg}/p_{wg,sat}) \\
&\quad + M_m \cdot \Delta u_{pores,al}(M_m, V_{al}) + M_{al} \cdot R_a \cdot T_0 \cdot \ln(p_{free,al}/p_{ag})
\end{aligned} \tag{A.662}$$

Man sieht, es ergibt sich alte einfache Formel für das thermodynamische Kondensationspotential (ohne Luftblase) und ein ähnlich aussehender Zusatzterm für die Luftblase.

Um den Ausdruck noch in Abhängigkeit der richtigen Variablen zu erhalten, können diese auch noch eingesetzt werden:

$$\begin{aligned}
\Phi_{TD,\ell}(M_m, T_0, V_\ell, \theta_{al}, p_{wg}, p_{g0}) \\
&= M_m \cdot \Delta u_{pores,w\ell}(M_m, V_\ell) \\
&\quad - \rho_{w\ell} \cdot V_\ell \cdot (1 - \theta_{al}) \cdot R_w \cdot T_0 \cdot \ln(p_{wg}/p_{wg,sat}) \\
&\quad + M_m \cdot \Delta u_{pores,al}(M_m, V_\ell, \theta_{al}) \\
&\quad + p_{free,al} \cdot V_\ell \cdot \theta_{al} \cdot \ln(p_{free,al}/(p_g - p_{wg}))
\end{aligned} \tag{A.663}$$

Alternativ lässt sich statt des Kondensatvolumens  $V_\ell$  auch der übliche Feuchtegehalt  $m_{w\ell}$  verwenden; mittels

$$V_\ell(m_{w\ell}) = \frac{M_m \cdot m_{w\ell}}{(1 - \theta_{al}) \cdot \rho_{w\ell}} \tag{A.664}$$

erhält man die Funktion

$$\Phi_{TD,\ell}(M_m, T_0, V_\ell(m_{w\ell}), \theta_{al}, p_{wg}, p_{g0}) \tag{A.665}$$

*Beispiel: Kapillarkondensation mit Lufteinschluss*

Für die Berechnung eines konkreten Beispiels werden nur zwei Grössen benötigt: Die Porenwechselwirkungsenergie  $\Delta u_{pores,w\ell}$  und die Oberflächenenergie der Luftblase  $\Delta u_{pores,al}$ . Daraus wird dann der Druck  $p_{free,al}$  bestimmt und die obigen Formeln sind berechenbar.

In Abschnitt 3.3.2.2, Beispiel 1 wurde die Sorption in einem Material mit einer konstanten Porengrössenverteilung von Poren mit  $r < 25$  nm und mit nichthysteretischer Feuchtespeicherung betrachtet. Für genau dieses Material soll jetzt der Lufteinschluss hinzugefügt werden.

Zuerst werden die benötigten Formeln aus Abschnitt 3.3.2.2 noch einmal zusammengestellt.

Materialeigenschaften:

$$\begin{aligned}
\rho_{REV,m} &= 2000 \text{ kg/m}^3 \\
\rho_{w\ell} &= 1000 \text{ kg/m}^3 \\
\theta_{por} &= 30\% = 0.3 \\
\Rightarrow m_{w\ell,sat} &= 0.15 \text{ kg/kg}
\end{aligned} \tag{A.666}$$

Probengrösse:

$$\begin{aligned} V_{REV} &= 4 \text{ cm}^3 \times 4 \text{ cm}^3 \times 1 \text{ cm}^3 = 16 \text{ cm}^3 \\ M_m &= \rho_{REV,m} \cdot V_{REV} = 0.032 \text{ kg} \\ V_{por} &= M_m \cdot m_{wl,sat} / \rho_{wl,sat} = 4.8 \text{ cm}^3 \end{aligned} \quad (\text{A.667})$$

Porengrössenverteilung:

$$\begin{aligned} f_V(r < 25 \text{ nm}) &= f_{V0} = \frac{1}{25 \text{ nm}} \\ f_V(r > 25 \text{ nm}) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.668})$$

Um Divergenzen zu vermeiden, wurde ein minimales Porenvolumen bzw. ein minimaler Feuchtegehalt für die Berechnung der Porenwechselwirkungsenergie angenommen:

$$V_{\ell,min} = V_{por} \cdot 0.04 \quad (\text{A.669})$$

Bei der Porenwechselwirkungsenergie ist anstelle des Feuchtegehaltes jetzt das Volumen  $V_\ell$  zu verwenden:

$$\begin{aligned} m_{wl}(V_\ell, \theta_{al} = 0) &= V_\ell \cdot \rho_{wl} / M_m \\ m_{wl,sat} &= V_{por} \cdot \rho_{wl} / M_{wl} \end{aligned} \quad (\text{A.670})$$

Damit lautet die Porenwechselwirkungsenergie aus Abschnitt 3.3.2.2, Beispiel 1:

$$\Delta u_{pores,\ell}(V_\ell) = -\frac{2\sigma_{\ell g} \cdot \theta_{por}}{\rho_{REV,m}} \cdot \frac{1}{25 \text{ nm}} \cdot \left( \ln \left( \frac{V_\ell}{0.04 \cdot V_{\ell,por}} \right) \right) \quad (\text{A.671})$$

Als nächstes ist die Oberflächenenergie der Luftblasen  $\Delta u_{pores,al}$  zu berechnen. Für eine einzelne Luftblase wurde sie bereits oben angegeben. Es ist jedoch nicht egal, auf wie viele Luftblasen das eingeschlossene Luftvolumen verteilt ist: Viele kleine Luftblasen haben bei gleichem Gesamtvolumen  $V_{al}$  eine grössere Oberflächenenergie. Es wird die Zahl der Luftblasen als  $N_{\#,bubbles}$  definiert. Die Formel für die einzelne Luftblase wird entsprechend modifiziert zu:

$$\Delta U_{pores,al} = A_{al} \cdot \sigma_{\ell g} = N_{bubbles} \cdot 4\pi \cdot \sigma_{\ell g} \cdot \left[ 3 / (4 \cdot \pi) \cdot \frac{V_{al}}{N_{bubbles}} \right]^{2/3} \quad (\text{A.672})$$

In spezifischer Form, unter Verwendung von

$$\begin{aligned} u_{pores,al} &\equiv U_{pores,al} / M_m \\ n_{bubbles} &\equiv N_{bubbles} / M_m \\ V_{al} &= \theta_{al} \cdot V_\ell \end{aligned} \quad (\text{A.673})$$

ergibt sich

$$\Delta u_{pores,al}(M_m, V_\ell, \theta_{al}) = n_{bubbles} \cdot 4\pi \cdot \sigma_{\ell g} \cdot \left[ 3 / (4 \cdot \pi) \cdot \frac{V_\ell \cdot \theta_{al} / M_m}{n_{bubbles}} \right]^{2/3} \quad (\text{A.674})$$

Für das Rechenbeispiel soll nun irgendein Wert für  $n_{bubbles}$  angenommen werden. Die angegebene Formel geht in grober Näherung von Luftblasen gleicher Grösse aus. Diese Luftblasen



müssen sich in Poren befinden, welche kleiner sind als der bei der jeweiligen Feuchte betrachtete, maximal gefüllte Porenradius. Das Beispielmateriale hat eine konstante Porengrössenverteilung zwischen 2 und 25 nm. Ganz grob soll der freie Porenraum  $V_{por}$  durch Luftblasen mit einer Grösse von maximal  $(10\text{ nm})^3$  geteilt werden und man erhält für die Zahl der Luftblasen:<sup>163</sup>

$$n_{bubbles} = \frac{N_{bubbles}}{M_m} = \frac{1}{M_m} \cdot \frac{V_{por}}{(10\text{ nm})^3} = 1.5 \cdot 10^{20} \cdot \frac{1}{\text{kg}} \quad (\text{A.675})$$

Die Zahl  $n_{bubbles}$  bleibt konstant; dies bedeutet, dass bei einer Änderung der eingeschlossenen Luftmenge die Luftblasen alle gleichzeitig grösser bzw. kleiner werden.

In der Grafik 184 sind die Porenwechselwirkungsenergien von Kondensat und Luftblasen in einem Vergleich gegenübergestellt.

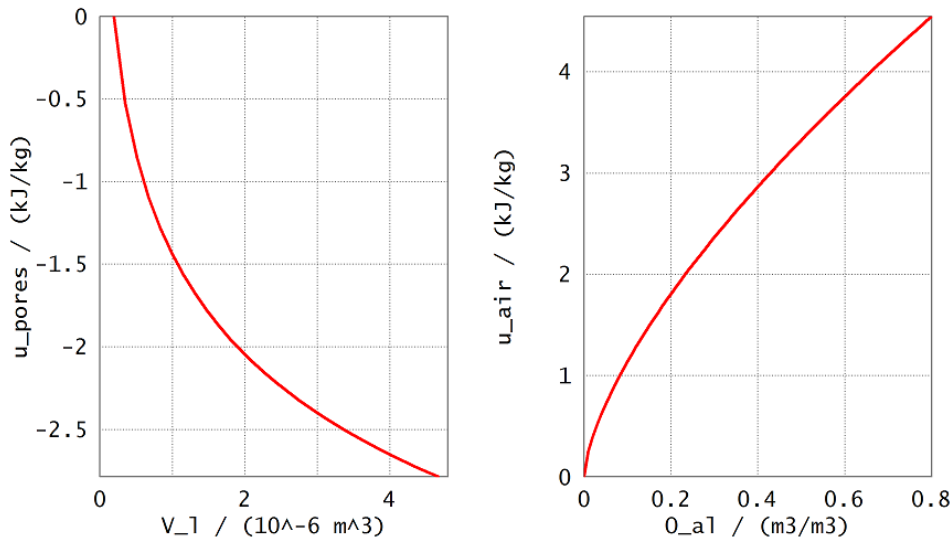


Abbildung 184. Links: Porenwechselwirkungsenergie in kJ/kg in Abhängigkeit vom Kondensatvolumen  $V_\ell$  in  $1 \times 10^{-6} \text{ m}^3$  ohne eingeschlossene Luft. Rechts: Oberflächenenergie der eingeschlossenen Luft in kJ/kg bei maximaler Kondensatmenge  $V_\ell = V_{por}$  in Abhängigkeit vom Volumenanteil  $\theta_{al}$  der Luftblase an der Kondensatphase in  $\text{m}^3/\text{m}^3$ .

Man sieht, dass beim Kondensat (links) die Porenwechselwirkungsenergie eine negative Bindungsenergie des Wassers an den hydrophilen Porenwänden ist. Die eingeschlossene Luft (rechts) hat hingegen eine positive Oberflächenenergie. Dabei ist die Energie der eingeschlossenen Luft betragsmässig etwas grösser als die Porenwechselwirkungsenergie, da ja  $n_{bubbles}$  so gewählt wurde, dass die Radien der Luftblasen etwas kleiner sind, als die mittleren Porenradien.

Auch die Oberflächenenergie der Luftblasen verläuft anfangs steiler, da ja kleinere Luftblasen ein grösseres Verhältnis von Oberfläche zu Volumen haben, als grössere und damit eine grössere differentielle Oberflächenenergie  $d\Delta u_{pores,al} / d\theta_{al}$ .

<sup>163</sup> Dies ist für das hier betrachtete einfache Anschauungsbeispiel ausreichend; für ein genaueres Modell muss man natürlich ausführlichere Überlegungen zu Zahl und Grösse der Luftblasen anstellen.

Für die Bestimmung des Kondensationspotentials muss leider noch der Druck  $p_{free,al}$  der in den Luftblasen bekannt sein. Dazu ist die Kenntnis der Kapillardrücke  $p_c$  und  $p_{c,al}$  notwendig. Der Kapillardruck  $p_c(V_\ell)$  ist gegeben durch

$$\begin{aligned}
 p_c &= \frac{\partial (\Delta U_{pores,\ell})}{\partial V_\ell} \\
 &= -M_m \cdot \frac{2\sigma_{\ell g} \cdot \theta_{por}}{\rho_{REV,m}} \cdot \frac{1}{25 \text{ nm}} \cdot \frac{\partial}{\partial V_\ell} \left( \ln \left( \frac{V_\ell}{0.04 \cdot V_{por}} \right) \right) \\
 &= -M_m \cdot \frac{2\sigma_{\ell g} \cdot \theta_{por}}{\rho_{REV,m}} \cdot \frac{1}{25 \text{ nm}} \cdot \frac{0.04 \cdot V_{por}}{V_\ell} \cdot \frac{1}{0.04 \cdot V_{\ell,sat}} \\
 &= -\frac{M_m}{V_\ell} \cdot \frac{2\sigma_{\ell g} \cdot \theta_{por}}{\rho_{REV,m}} \cdot \frac{1}{25 \text{ nm}}
 \end{aligned} \tag{A.676}$$

Zur Kontrolle kann auch die Kelvin-Gleichung  $p_c(\varphi)$  dienen, in welche die inverse Sorptionsisotherme  $\varphi(m_{wl})$  aus Abschnitt 3.3.2.2 eingesetzt wird. Man erhält dann die gesuchte Funktion  $p_c(V_\ell)$  als:

$$\begin{aligned}
 p_c(V_\ell) &= p_c(\varphi(m_{wl}(V_\ell))) \\
 &= \rho_{wl} \cdot R_w \cdot T \cdot \ln(\varphi) \\
 &= \rho_{wl} \cdot R_w \cdot T \cdot \ln \left( \exp \left( -\frac{\rho_{wl} \cdot \theta_{por}}{\rho_{REV,m}} \cdot \frac{2\sigma_{\ell g}}{\rho_{wl} R_w T \cdot m_{wl}} \cdot \frac{1}{25 \text{ nm}} \right) \right) \\
 &= \dots \\
 &= -\frac{M_m}{V_\ell} \cdot \frac{2\sigma_{\ell g} \cdot \theta_{por}}{\rho_{REV,m}} \cdot \frac{1}{25 \text{ nm}}
 \end{aligned} \tag{A.677}$$

Dies ist in der Tat der gleiche Ausdruck wie zuvor.

Der Kapillardruck  $p_{c,al}$  kann auf den Kapillardruck  $p_{c,single,al}$  einer einzelnen Luftblase zurückgeführt werden:

$$\begin{aligned}
 p_{c,al} &= p_{c,al,single} \\
 &= \partial \Delta U_{surface,single,al} / \partial V_{single,al} \\
 &= \partial \left( \frac{\Delta U_{surface,al}}{N_{bubbles}} \right) / \partial \left( \frac{V_{al}}{N_{bubbles}} \right) \\
 &= 2 \cdot (3/4\pi)^{-1/3} \cdot \sigma_{\ell g} \cdot \left( \frac{V_{al}}{N_{bubbles}} \right)^{-1/3} \\
 &= 2 \cdot (3/4\pi)^{-1/3} \cdot \sigma_{\ell g} \cdot \left( \frac{\theta_{al} \cdot V_\ell}{N_{bubbles}} \right)^{-1/3}
 \end{aligned} \tag{A.678}$$

Schliesslich ergibt sich für den gesuchten Ausdruck  $p_{free,al}$ :

$$\begin{aligned}
 p_{free,al} &= p_g + p_{c,al} + p_c \\
 &= p_g + 2 \cdot \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{-1/3} \cdot \sigma_{\ell g} \cdot \left( \frac{V_\ell \cdot \theta_{al}}{M_m \cdot n_{bubbles}} \right)^{-1/3} - \frac{M_m}{V_\ell} \cdot \frac{2\sigma_{\ell g} \cdot \theta_{por}}{\rho_{REV,m}} \cdot \frac{1}{25 \text{ nm}}
 \end{aligned} \tag{A.679}$$

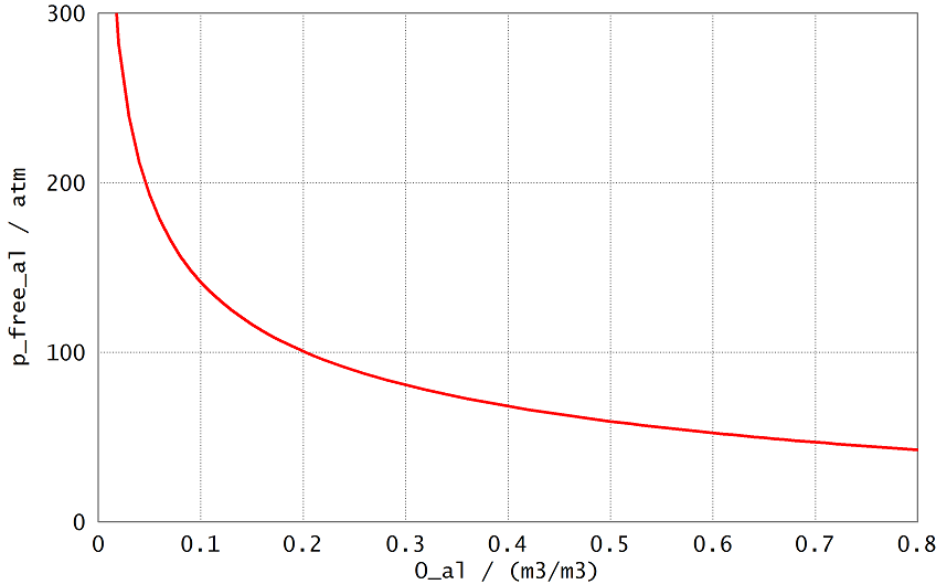


Abbildung 185. Druck  $p_{free,al}$  in atm =  $1.013 \times 10^5$  Pa in den Luftblasen. Der Umgebungsdruck  $p_g$  ist 1 Auf der x-Achse ist der Anteil  $\theta_{al}$  des Volumens der Luftblasen am gesamten Kondensatvolumen in  $\text{m}^3/\text{m}^3$  aufgetragen.

Dieser Druck wird in Grafik 185 dargestellt. Es bestätigt sich, dass die positive Kapillardruck der Luftbläschen  $p_{c,al}$  den negativen Kapillardruck  $p_c$  dominiert:  $p_{c,al}$  ist  $> 0$ . Ein Druck von bis zu 300 atm in den Luftbläschen mag relativ gross erscheinen. Die Luftbläschen haben jedoch 10 nm Maximaldurchmesser; für  $\theta_{al} < 1$  sind sie noch deutlich kleiner.

Das Berechnungsergebnis für das Kondensationspotential wird schliesslich im Haupttext (Abschnitt 3.4.2) dargestellt.

#### A.1.10.10. Feuchtesorption in Ton bei Tambach et al.

Zur thermodynamischen Beschreibung des Systems von Tambach et al. (2006) seien folgende Systemgrenzen angenommen:

$$\begin{aligned}\Sigma &= \Sigma_\ell + \Sigma_g \\ \Sigma_{tot} &= \Sigma + \Sigma_{env}\end{aligned}\tag{A.680}$$

Das Kondensatsystem ( $\ell$ ) soll das hysteretisch kondensierte Wasser zwischen den Tonplättchen beschreiben. Das Volumen der Kondensatphase ist gegeben durch die Gesamtfläche der Tonplättchen, multipliziert mit dem Spaltabstand:

$$V_\ell = A \cdot s_z\tag{A.681}$$

Das System ( $g$ ) ist der Porenraum um die Tonplättchen herum. Dort gibt es Wasserdampf, Inertgas, ggf. auch nichthyseretisch kondensiertes Wasser.<sup>164</sup> Die weitere Umgebung  $env$  wirke als

<sup>164</sup> Bei nichthyseretisch kondensiertem Wasser kann Verdunstungsgleichgewicht und Druckgleichgewicht mit der Gasphase angenommen werden, d.h. in gasförmigem und kondensiertem Wasser können einheitlicher Druck und einheitliches chemisches Potential angenommen werden, hier bezeichnet als  $p_g$  und  $\mu_g$ .

Temperaturreservoir, d.h.

$$T = T_{env} = \text{const} \quad (\text{A.682})$$

Teilchenzahl und Gesamtvolumen des Systems sollen ebenfalls konstant bleiben:

$$\begin{aligned} V_\ell + V_g &= V = \text{const} \\ N_{w\ell} + N_{wg} &= N_w = \text{const} \end{aligned} \quad (\text{A.683})$$

Das Gesamtsystem ist offensichtlich durch die folgenden extensiven Zustandsgrößen gegeben:

$$\Sigma = \Sigma_{\ell+g}(S_\ell, S_g, V_\ell, V_g, N_{w\ell}, N_{wg}) \quad (\text{A.684})$$

Es liegen 1:1 - Austauschprozesse innerhalb des Systems vor. Tambach et al. nehmen nun Temperaturgleichgewicht und Verdunstungsgleichgewicht an. Für diese Prozesse gilt nach Abschnitt 2.2.2.4:

$$\begin{aligned} \delta S_\ell &= -\delta S_g; & \delta S_{\ell+g} &= 0 \rightarrow T_\ell = T_g = T \\ \delta N_{w\ell} &= -\delta N_{wg}; & \delta S_{\ell+g} &= 0 \rightarrow \mu_{w\ell} = \mu_{wg} = \mu_w \end{aligned} \quad (\text{A.685})$$

Bei Tambach wird das Volumen  $V_\ell$  als Kontrollvariable verwendet, indem der Spaltabstand  $s_z$  fest vorgegeben ist. Es gilt daher kein Druckgleichgewicht:

$$\delta V_\ell = -\delta V_g; \quad \delta S_{\ell+g} \neq 0 \rightarrow p_\ell \neq p_g \quad (\text{A.686})$$

Nach Anwendung der Gleichgewichtsbedingungen verbleibt noch an Zustandsgrößen (Abschnitt 2.2.2.4):

$$\Sigma = \Sigma_{\ell+g}(S, N_w, V_\ell, V_g) \quad (\text{A.687})$$

Wenn, wie oben dargestellt, die Umgebung ein Temperaturreservoir darstellt und das System ansonsten abgeschlossen ist, dann ist wie allgemein bekannt, das thermodynamische Extremalpotential die freie Energie, d.h. in diesem Fall

$$\Phi_{TD, \text{Tambach}} = F \quad (\text{A.688})$$

Die freie Energie ist gegeben durch

$$\begin{aligned} F &= F_\ell + F_g \\ &= U_\ell - TS_\ell + U_g - TS_g \\ &= (TS_\ell - p_\ell V_\ell + \mu_w N_{w\ell}) - TS_\ell + (TS_g - p_g V_g + \mu_w N_{wg}) - TS_g \\ &= \mu_w \cdot N_w - p_g \cdot V_g - p_\ell \cdot V_\ell \end{aligned} \quad (\text{A.689})$$

Deren Variation ist gegeben durch

$$\begin{aligned} dF_\ell &= dF_\ell + dF_g \\ &= -S_\ell dT - p_\ell dV_\ell + \mu_w dN_w - S_g dT - p_g dV_g + \mu_w dN_{wg} \\ &= -S dT + \mu_w dN_w - p_\ell dV_\ell - p_g dV_g \\ &= -S dT + \mu_w dN_w - p_\ell dV_\ell + p_g dV_\ell - p_g dV_g \\ &= -S dT + \mu_w dN_w - (p_\ell - p_g) dV_\ell - p_g dV \\ |dT &= dN_w = dV = 0 \\ &= -(p_\ell - p_g) dV \\ &= -(p_\ell - p_g) \cdot A \cdot ds_z \end{aligned} \quad (\text{A.690})$$

Aufintegriert ergibt sich:

$$\begin{aligned}\Delta F(T, N_w, s_z, s_{z,0}) &\equiv F(T, N_w, s_z) - F(T, N_w, s_{z,0}) \\ &= A \cdot \int_{s_{z,0}}^{s_z} - (p_\ell - p_g) ds_z'\end{aligned}\quad (\text{A.691})$$

Dies ist genau der von Tambach et al. (2006, Gl.5) angegebene Ausdruck.

Das Extremalpotential kann noch auf andere Weise abgeleitet werden, nämlich für das Kondensatsystem  $\Sigma_\ell$  zwischen den Tonplättchen alleine. Das System  $\Sigma_g$  wird zur Umgebung gerechnet. Nach Tambach et al. ergeben sich dann ein Temperaturgleichgewicht und ein chemisches Potentialgleichgewicht System - Umgebung. Für das Volumen ergibt sich ein Nichtgleichgewichts - Austausch zwischen System und Umgebung. Zusätzlich soll noch angenommen werden, dass die Umgebung Reservoircharakter hat, d.h.  $dT = d\mu_w = dp_g = 0$ . Mit der Systematik aus Abschnitt 2.3 ergibt sich dann das folgende Extremalpotential:

$$\begin{aligned}\Phi_{TD, \text{Tambach}, \ell} &= U_\ell - \vec{P}_{exch, eq} \cdot \vec{X}_{exch, eq} - \vec{P}_{exch, env, noeq} \cdot \vec{X}_{exch, noeq} \\ &= U_\ell - TS_\ell - \mu_w N_{w\ell} - (-p_g) \cdot V_\ell\end{aligned}\quad (\text{A.692})$$

Für den Entropieaustausch und den Teilchenaustausch wird Legendre - transformiert; für den Nichtgleichgewichts - Volumenaustausch wird ebenfalls Legendre - transformiert, es muss jedoch der Umgebungsdruck  $p_g$  anstelle von dem Systemdruck  $p_\ell$  als intensive Zustandsgrösse gewählt werden.

Die physikalische Bedeutung dieses Extremalpotentials soll nun noch ermittelt werden. Das totale Differential dieses thermodynamischen Potentials ergibt sich dann zu

$$\begin{aligned}d\Phi_{TD, \text{Tambach}, \ell} &= dU_\ell - d(TS_\ell) - d(\mu_w N_{w\ell}) - d(-p_g V_\ell) \\ &= TdS_\ell + (-p_\ell)dV + \mu_w dN_{w\ell} - dTS_\ell - TdS_\ell \\ &\quad - d\mu_w N_{w\ell} - \mu_w dN_{w\ell} - (-p_g)dV_\ell \\ &= -dTS_\ell - d\mu_w N_{w\ell} - (p_\ell - p_g)dV_\ell - (-dp_g)V_\ell \\ &\quad |d\mu_w = dT = dp_g = 0 \\ &= -(p_\ell - p_g)dV_\ell \\ &= -A \cdot (p_\ell - p_g) \cdot ds_z\end{aligned}\quad (\text{A.693})$$

Aufintegration liefert schliesslich

$$\begin{aligned}\Delta\Phi_{TD, \text{Tambach}, \ell}(T, \mu_w, s_z, s_{z,0}) \\ &\equiv \Phi_{TD, \text{Tambach}, \ell}(T, \mu_w, s_z) - \Phi_{TD, \text{Tambach}, \ell}(T, \mu_w, s_{z,0}) \\ &= A \cdot \int_{s_{z,0}}^{s_z} - (p_\ell - p_g) ds_z'\end{aligned}\quad (\text{A.694})$$

$\Delta\Phi_{TD, \text{Tambach}, \ell}$  ist also mit dem zuvor berechneten  $\Delta F$  identisch. Dies ist auch nicht verwunderlich, da ja beide Extremalpotentiale, das des Gesamtsystems und das der Kondensatphase die Systemdynamik des gleichen physikalischen Systems beschreiben.<sup>165</sup>

<sup>165</sup> Geringfügige Unterschiede gibt es: Bei der Beschreibung durch das Gesamtsystem wurde nicht die Annahme  $\mu_w = \text{const}$ ,  $p_g = \text{const}$  verwendet. Bei der Beschreibung durch das Kondensatsystem wurden nicht die Annahmen  $V_{\ell+g} = \text{const}$  und  $N_{\ell+g} = \text{const}$  verwendet.

Das in dieser Arbeit verwendete thermodynamische Kondensationspotential lautet (vgl. Abschnitt 2.3):

$$\Phi_{TD,\ell} = U_\ell - TS_\ell - (-pV_\ell) - \mu_{wg}N_{w\ell} \quad (\text{A.695})$$

Man kann wie bei Tambach die Änderung  $\Delta\Phi_{TD,\ell}$  des Kondensationspotentials berechnen. Nach Abschnitt 2.3 gilt:

$$\begin{aligned} d\Phi_{TD,\ell} &= \mu_{m\ell}dN_{m\ell} - dTS_\ell - d(-p)V_\ell + (\mu_{w\ell} - \mu_{wg})dN_{w\ell} - d\mu_{wg}N_{w\ell} \\ |dT = dN_m = d\mu_{wg} = dp = 0 \\ &= (\mu_{w\ell} - \mu_{wg})dN_{w\ell} \end{aligned} \quad (\text{A.696})$$

Integration führt zu einer Gleichung in Analogie zu Tambach et al.:

$$\begin{aligned} \Delta\Phi_{TD,\ell} &\equiv \Phi_{TD}(T, N_{w\ell}, p) - \Phi_{TD,\ell}(T, N_{w\ell 0}, p) \\ &= \int_{N_{w\ell 0}}^{N_{w\ell}} (\mu_{w\ell}(N_{w\ell}') - \mu_{wg})dN_{w\ell}' \end{aligned} \quad (\text{A.697})$$

#### A.1.10.11. Phasenübergang 2.Art und Ordnungsparameter

In dieser Arbeit wurde vielfach auf den Phasenübergang 1. Art Bezug genommen. Nachfolgend soll untersucht bzw. dargestellt werden, inwieweit auch die Theorie des Phasenüberganges 2. Art auf das hier dargestellte Sorptionssystem angewendet werden kann. Es soll auch der Ordnungsparameter  $\xi$  der Theorie der Phasenübergänge nach Landau (1966) für das System ermittelt werden. Everett (1952, Tabelle 1) behauptet, dass er durch den kondensierten Feuchtegehalt gegeben ist. Bis auf Offset und Normierung lässt sich das bestätigen. Da der Phasenübergang 2. Art nur in der Nähe des kritischen Punktes bei 374°C stattfindet, sind die hier gemachten Ausführungen von rein theoretischem Interesse.

Ein *Phasenübergang 1.Art* ist ein Sprung zwischen den unterschiedlichen Minima des Extremalpotentials. Der *Phasenübergang 2.Art* ist ein Übergang über den kritischen Punkt C im Phasendiagramm eines Systems. Dies ist der Punkt, an dem ein System mit Einfachpotential ohne Phasenübergänge (bei einer Temperatur oberhalb der sog. kritischen Temperatur) in ein System mit Doppelmuldenpotential mit Phasenübergängen (unterhalb der kritischen Temperatur) übergeht. Das System hat oberhalb der kritischen Temperatur einen eindeutigen Zustand, unterhalb kann sich eine komplexe Struktur aus vielen Domänen bilden, z.B. Regionen unterschiedlicher Magnetisierung, Regionen kondensierten und verdampften Wassers, Kristalle unterschiedlicher Orientierung in einer Lösung. Es kommt dann zu der berühmten „Symmetriebrechung“, d.h. das System hat bei hoher Temperatur einfache Symmetrie (z.B. homogener idealer Wasserdampf) und nimmt beim Unterschreiten der kritischen Temperatur eine komplexere Geometrie (z.B. eine Domänenstruktur) an. Hat man Poren in einem hydrophilen Material, dann findet die Kondensation bereits bei geringerer relativer Luftfeuchte als  $p_{sat}(T)$  statt und auch der Dampfdruck  $p_{wg,C}$  des kritischen Punktes liegt bei geringerer relativer Luftfeuchte als bei freiem Wasser. Am Tripelpunkt kommt es zu sehr starken Dichtefluktuationen des Wassers; das Wasser wird undurchsichtig.<sup>166</sup> Es gibt keine Oberflächenenergie der Kondensation und die Hysteresis zwischen gasförmigem und kondensiertem Zustand verschwindet.

In den Literaturquellen wird die Temperatur in der Nähe des kritischen Punktes durch eine reduzierte Temperatur ausgedrückt:

$$\varepsilon \equiv (T - T_C) / T \quad (\text{A.698})$$

<sup>166</sup> Aufgrund von starken räumlichen Schwankungen des Brechungsindex. Wie man praktisch natürlich nur bei freiem Wasser und nicht im Porensystem sehen kann.

Nach der Landau-Theorie der Phasenübergänge lässt sich für beliebige Systeme ein Ordnungsparameter  $\xi$  finden. Dieser hat eine vielfältige Bedeutung; er gibt an, ob ein Doppelmuldenpotential vorliegt und wie ausgeprägt die Doppelmulde ist. Ausserdem gibt der Ordnungsparameter jeweils den Betrag einer bestimmten extensiven Grösse an, z.B. die Magnetisierung eines Ferromagneten oder die Menge des kondensierten Wassers im Sorptionssystem. Oberhalb des kritischen Punktes ist er Null.

Callen (1985, Kap.10) fügt den Ordnungsparameter  $\xi$  als Zustandsgrösse zur Gibbs - Energie einer Phase aus mehreren Komponenten hinzu und macht dann eine Potenzreihenentwicklung in  $\xi$ :

$$G = G_0(p, T, N_i) - G_2(p, T, N_i) \cdot \xi^2 + G_4(p, T, N_i) \cdot \xi^4 \quad (\text{A.699})$$

$G_1$  ist im symmetrischen Gleichgewichtszustand (kein angelegtes Magnetfeld beim Ferromagneten bzw. Verdampfungsgleichgewicht  $p = p_{\text{sat}}(T)$  in der freien Kondensatphase) Null. Die Potenzreihenentwicklung in  $\xi$  führt bei positiven  $G_1, G_2, G_3$  tatsächlich zu einem Doppelmuldenpotential bei variablem  $\xi$ . Allerdings bleibt unklar, welche Variation überhaupt betrachtet werden soll, wenn alle unabhängigen Zustandsgrössen  $p, T$  und  $N_i$  festgehalten werden. Nachfolgend wird daher eine eigene Herleitung gegeben.

Zunächst ist das System genauer zu spezifizieren. Es wird eine einkomponentige Phase mit Wasser betrachtet. Alle Wasserteilchen befinden sich im gleichen Phasenzustand. Es soll die äussere Randbedingung  $(T, p_{\text{env}})$  anliegen. Konstante Teilchenzahl und Temperaturgleichgewicht werden angenommen. Es verbleibt ein Druck - Ungleichgewicht  $p < > p_{\text{env}}$ , woraus sich das Volumen  $V$  als extensiver Kontrollparameter ergibt. Die Situation ist ähnlich wie in Abschnitt 2.1.1, allerdings unterscheidet sie sich etwas durch den nicht verschwindenden Umgebungsdruck  $p_{\text{env}}$ . Nach Abschnitt 2.3 und Anhang A.1.6.2 ergibt sich das folgende Extremalpotential  $G'$ :

$$G'(T, p_{\text{env}}, V, N) = U - TS - (-p_{\text{env}}) \cdot V \quad (\text{A.700})$$

Es sind Minima beim verdampften und kondensierten Gleichgewichtszustand zu erwarten, beim Volumen  $V$  als Kontrollvariable. Also gibt es ein Doppelmuldenpotential  $G'(V)$ . Für die Gleichgewichte gilt natürlich  $p = p_{\text{env}}$ . Jetzt soll anstelle von  $V$  ein „Ordnungsparameter“ verwendet werden:

$$G'(T, p_{\text{env}}, \xi, N) = U - TS - (-p_{\text{env}}) \cdot V(\xi) \quad (\text{A.701})$$

Dieser Parameter soll die in der Literatur beschriebenen Eigenschaften haben. Zunächst wird durch die Teilchenzahl  $N$  geteilt, dann ergibt sich als Kontrollvariable das molare Volumen  $v = V/N$ . Die molaren Volumina für den Gaszustand und für den Flüssigzustand (also die beiden Gleichgewichte der betrachteten Phase) und ihr Mittelwert sind gegeben durch:

$$\begin{aligned} v_\ell(p_{\text{env}}, T) &\equiv V_\ell/N \\ v_g(p_{\text{env}}, T) &\equiv V_g/N \\ v_{\text{avg}}(p_{\text{env}}, T) &\equiv (v_\ell + v_g) / 2 \end{aligned} \quad (\text{A.702})$$

Für den Ordnungsparameter wird nun vorgeschlagen:

$$\xi = (v - v_{\text{avg}}) / v_{\text{avg}} \quad (\text{A.703})$$

Dieser Parameter hat die folgenden Eigenschaften:

- Die Grössenordnung ist 1 wegen der Normierung auf  $v_{\text{avg}}$ .
- Die Gleichgewichtszustände unterhalb des kritischen Punktes sind entweder  $v = v_\ell(p_{\text{env}}, T)$  oder  $v = v_g(p_{\text{env}}, T)$

- Bei  $v = 0$  befindet man sich gerade auf dem Mittelpunkt der Barriere
- Bei Kondensations- bzw. Verdampfungsgleichgewicht ist das Doppelmuldenpotential symmetrisch und die Entwicklung ist

$$G'(T, p_{env}, N, \xi) = G_0'(T, p_{env}, N) - G_2'(T, p_{env}, N) \cdot \xi^2 + G_4'(T, p_{env}, N) \cdot \xi^4 \quad (\text{A.704})$$

- Nähert sich das System dem kritischen Punkt, so gilt  $v_\ell = v_g = v_{avg}$  und die beiden Gleichgewichtswerte des Ordnungsparameters werden Null.

Als nächstes soll in Analogie das in dieser Arbeit behandelte Sorptionssystem untersucht werden. Wie in Abschnitt 3.5.3 beschrieben, ist jetzt das einzelne System des physikalischen Ensembles nicht das einzelne Wassermolekül, sondern eine Domäne und die Phase ist eine Gruppe von identischen Domänen. Es werden allgemeine Domänen mit zwei Sprungstellen angenommen, welche auf ein Doppelmuldenpotential  $\Phi_{TD,\ell}$  zurückgehen. Wird ein „Einphasenzustand“ angenommen wie im vorangegangenen Beispiel, dann befinden sich alle Domänen im gleichen Zustand, d.h. beim gleichen Feuchtegehalt. Kontrollvariable ist nun nicht das Volumen, sondern der Feuchtegehalt  $m_{w\ell}$ . Für geeignete Randbedingungen  $T, p_{wg}(T)$  sind die beiden Mulden von kondensiertem und verdampftem Zustand gleich tief. Sie seien bezeichnet als  $m_{w\ell,2}$  und  $m_{w\ell,1}$ :

$$\left. \begin{array}{l} m_{w\ell,1}(p_g, p_{wg}, T) \\ m_{w\ell,2}(p_g, p_{wg}, T) \end{array} \right\} \rightarrow \partial\Phi_{TD}/\partial m_{w\ell} = 0 \quad (\text{A.705})$$

Der Kontrollparameter kann offensichtlich in diesem Fall definiert werden als

$$m_{w\ell,avg} = (m_{w\ell,2} + m_{w\ell,1}) / 2$$

$$\xi = (m_{w\ell} - m_{w\ell,avg}) / m_{w\ell,avg} \quad (\text{A.706})$$

Nähert sich die Temperatur der kritischen Temperatur  $374^\circ\text{C}$ , dann verschwinden auch im porösen Medium die Oberflächenenergiebarrieren zwischen kondensiertem und verdampftem Zustand, es gibt nur noch ein Minimum und der Ordnungsparameter nähert sich Null. Das Kondensationspotential  $\Phi_{TD,\ell}$  kann genau wie die Funktion  $G'$  in die oben beschriebene Potenzreihe entwickelt werden.

Lässt man den Zerfall des Systems aus identischen Domänen in ein Zweiphasensystem zu, dann bedeutet dies, dass der gesamte Feuchtegehalt nun frei zwischen  $m_{w\ell,1}$  und  $m_{w\ell,2}$  liegen kann, wobei die einzelnen Domänen sich jeweils im einen oder im anderen Gleichgewichtszustand befinden. Der Ordnungsparameter beschreibt bei gleicher Definition den Anteil der Domänen im verdampften oder kondensierten Zustand, bzw. den gesamten Feuchtegehalt des Systems. In Übereinstimmung mit Everett (1952, Tabelle 1) ist also der Feuchtegehalt den Ordnungsparameter des Sorptionssystems und auch die Grösse  $\xi$  entspricht der von Everett (1954b, S.1079, Gl.4) angegebenen Grösse, bis auf Normierung und Offset. In der oben angegebenen Normierung ist jedoch  $\xi$  ein wirklicher Ordnungsparameter, welcher für  $T \rightarrow T_{crit}$  verschwindet, auch beim Mehrphasensystem.

#### A.1.11. Feuchtesorption bei konkreten Materialien

In diesem Abschnitt soll die chemische und physikalische Beschaffenheit für unterschiedliche Materialgruppen (entsprechend den in dieser Arbeit untersuchten Materialien) im Detail dargestellt werden. Im Anschluss wird dann auf die Feuchtesorptionsmechanismen eingegangen, welche sich aus der Materialbeschaffenheit ergeben.



### A.1.11.1. Lehmputz

Es sollen nun die gemessenen Feuchtespeicherkennlinien zu den Materialeigenschaften des Lehms physikalisch in Beziehung gesetzt werden. Eine gute Darstellung der mineralischen Zusammensetzung und der Entstehung von Lehm findet sich in Okrusch & Matthes (2005), die baustoffkundlichen Aspekte sind z.B. in Scholz & Hiese (2003) zu finden.

Lehm ist eine Mischung aus Ton und Sand. Bei dem natürlich vorkommenden Lehm unterscheidet man die folgenden Arten (Scholz et al., 2003, S.25, 27):

- Auelehm: Ablagerung von Schlamm in Flussauen, d.h. in den Überschwemmungsgebieten im Unterlauf von Flüssen
- Geschiebelehm: Von Gletschern transportierter Lehm mit gerundeten Körnern. Kann stark kalkhaltig sein (Geschiebemergel). Durch Verwitterung wird der Kalk ausgewaschen und es entsteht der Geschiebelehm.
- Lösslehm: Durch Wind angewehter Boden (Löss) aus vegetationsfreien Regionen. Der Löss in Mitteleuropa stammt aus der letzten Eiszeit bzw. dem Pleistozän (bis ca. 10000 v.Chr.) Durch Verwitterung wird der Kalk ausgewaschen und die Feldspäte zerfallen zu Tonmineralen. Es entsteht der Lösslehm.
- Berg- und Gehängelehm: Der Lehm bildet sich am Ort der Gesteine, aus deren Verwitterung er entstanden ist.

Lehm ist ein Verwitterungsprodukt. Entsprechend der Mineralzusammensetzung der Erdkruste sind die Ausgangsmaterialien zu über 90% silikatisch, vor allem Feldspäte (Orthoklas:  $KAlSi_3O_8$ , Albit:  $NaAlSi_3O_8$  und Anorthit:  $CaAl_2Si_2O_8$ ) sowie Quarz:  $SiO_2$  (Okrusch et al., 2005, S.116). Quarz ist ein Gerüstsilikat, d.h. eine 3-dimensionale Anordnung aus  $SiO_4$ -Tetraedern. Die Feldspäte sind Aluminium - Gerüstsilikate mit jeweils unterschiedlichen Kationen:  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{++}$ . Als weitere Ausgangsmaterialien kommen noch Kettensilikate (Pyroxene, Amphibolite) hinzu, Schichtsilikate (Glimmer: Muskovit, Biotit) und als Inselsilikat: Olivin. Diese Ausgangsbestandteile unterliegen der physikalischen Verwitterung durch Wind, Regen, Frost, und Temperaturschwankungen. Für die Bildung der Tonminerale ist zusätzlich noch eine chemische Verwitterung erforderlich. Tonminerale sind der thermodynamisch stabile Zustand des oben beschriebenen Mineralgemisches unter den klimatischen Randbedingungen (Druck, Temperatur, Feuchte) der Erdoberfläche.

Der Quarz als reines Siliziumoxid verwittert chemisch nicht so schnell. Wie ja bereits in Abschnitt 3.4.4 gezeigt wurde, sind die zu überwindenden Energiebarrieren bei der Hydratisierung einer reinen Siliziumoberfläche relativ gross. Jedoch geht auch Siliziumoxid in geringen Mengen als Kieselsäure in wässrige Lösung. Fällt Kieselsäure zusammen mit gelöstem Aluminiumoxid aus, so bildet sich z.B. Kaolinit als Tonmineral (Okrusch et al., 2005, S.278).

Wesentlich leichter als der Quarz verwittern die Feldspäte. Die chemische Verwitterung bzw. Hydratisierung von Feldspäten hat eine geringere Aktivierungsenergie als die Hydratisierung von Quarzsand. Beispielsweise verwittert der Orthoklas, indem er mit kohlensäurehaltigem Wasser in Kontakt kommt. Dabei werden die Kaliumionen  $K^+$  herausgelöst und Hydroxylgruppen  $OH^-$  werden eingebaut. Effektiv findet also eine Hydroxylierung statt. Es entsteht Kaolinit als Tonmineral. Die chemische Verwitterung von Feldspäten kann als „Modellfall der Silikatverwitterung“ angesehen werden (Okrusch et al., 2005, S.277):



Beim Herauslösen der Kaliumionen  $K^+$  gibt es offensichtlich eine geringere chemische Energiebarriere als beim Aufbrechen einer Silikatverbindung beim Quarz. Bei den Schichtsilikaten (Muskovit, Biotit) findet ebenfalls eine chemische Verwitterung durch Herauslösen von Kaliumionen statt und es entsteht Hydroglimmer (Illit). Für die beschriebene chemische Reaktion ist offensichtlich im Wasser vorhandene Kohlensäure bzw. gelöstes Kohlendioxid



verantwortlich. Das Kohlendioxid wird durch Austausch mit der Atmosphäre (insbesondere bei Regenwasser) und durch Bodenlebewesen und Pflanzenwurzeln in die Bodenlösung hineingebracht. Pflanzen geben bei der Zellatmung sowohl einzelne  $H^+$ -Ionen als auch  $CO_2$  an die Bodenlösung ab (Nabors, 2007, S.270).

Um Rückschlüsse von der Materialbeschaffenheit des Lehms auf das Feuchtespeicherverhalten ziehen zu können, muss man u.a. wissen, ob die inneren Oberflächen der verschiedenartigen silikatischen Bestandteile des Lehms ein hydrophiles (wasseranziehendes) Verhalten zeigen. Für hydrophile Materialien ist die Porenwechselwirkungsenergie negativ.<sup>167</sup> Damit wird die BET-Konstante grösser als Eins (Abschnitt A.1.2.2):

$$\begin{aligned}\Delta U_{pores, w\ell} &\approx N_{w\ell, layer1} \cdot (- (E_1 - E_\ell)) < 0 \\ \Rightarrow E_1 &> E_\ell \\ \Rightarrow C_{BET} &\approx \exp((E_1 - E_\ell) / RT) > 1\end{aligned}\tag{A.709}$$

Die Messungen von Hagymassy et al. (1969, Tabelle 1) zeigen, dass für Wassersorption in der Tat die BET-Konstanten von silikatischen Oberflächen grösser als Eins sind.

Die Abbildung 186 zeigt zusammenfassend die Bindung von Wasser an unterschiedliche Silikatoberflächen, wie man sie neuerdings durch molekulardynamische Simulationen erforschen kann. Die Abbildung zeigt die Anlagerung von Wasser an die Oberflächen von Quarz (links oben), an weitere silikatische Oberflächen: Muskovit (rechts oben) und Talk (links unten). Schliesslich ist die Einlagerung zwischen Tonplättchen (vgl. Abschnitt 3.4.5) dargestellt am Beispiel von K-Montmorillonit (Mitte und rechts unten).

Der Quarz hat eine hydrophile Oberfläche. Wie Lee und Rossky (1994) zeigen, stehen hier die Spitzen der  $SiO_4$ -Tetraeder nach aussen, man hat also aussen freistehende O-Sauerstoffionen. Werden diese durch Anlagerung eines Wasserstoffatoms abgesättigt, kann sich die erste Wasserschicht an die entstehenden  $(OH)$ -Gruppen binden. In der Tat wird von Hagymassy et al. (1969, Tabelle 1) eine sehr grosse BET-Konstante für die Bindung von Wasser an eine  $SiO_2$ -Oberfläche angegeben.

Wang, Kalinichev and Kirkpatrick (2006) führten molekulardynamische Simulationen unterschiedlicher mineralischer Oberflächen durch. Unter anderem wurden die Oberflächen von Talk  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ , Muskovit  $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ , Brucit  $Mg(OH)_2$  und Gibbsit  $Al(OH)_3$  untersucht. Talk ist hydrophob, die anderen Materialoberflächen sind hydrophil. Die molekulardynamische Simulation zeigt die Anordnung und Orientierung der Wassermoleküle, welche sich an die Oberfläche anlagern. Bei den Hydroxiden (Brucit und Gibbsit) ist die erste Wasserschicht über Wasserstoffbrückenbindungen an die  $(OH)$ -Gruppen der Mineraloberfläche gebunden. Bei dem Silizium-Aluminium-Schichtsilikat Muskovit orientieren sich in der ersten Wasserschicht die positiven Ladungen ( $H^+$ ) des Wasserstoffdipols zu den besonders negativ geladenen Sauerstoffionen aus den  $Si-O-Al$ -Brückenbindungen. Talk ist ein Dreischichtsilikat. An den beiden Oberflächen befinden sich Tetraederschichten. Dort sind nach aussen nur die Grundflächen von  $SiO_4$ -Tetraedern sichtbar. Im Inneren befindet sich eine Oktaederschicht, welche  $(OH)$ -Gruppen enthält. Die positiven Ladungen des Wasserstoffdipols orientieren sich zu diesen innenliegenden  $(OH)$ -Gruppen. Diese Bindung ist nur schwach, sodass endeffektiv in diesem Fall gilt:  $E_1 < E_\ell$ , somit ist das Material hydrophob.

Die Wassereinlagerung in Tonminerale am Beispiel von Montmorillonit nach Tambach et al. (2006) wurde bereits in Abschnitt 3.4.5 beschrieben. Es kommt zur Einlagerung von ein bis zwei Wasserschichten zwischen den Silikatschichten. In der Abbildung oben ist auch die Anordnung der Wassermoleküle zwischen den Schichten dargestellt. Die Wassermoleküle ordnen sich so an, dass ihre Wechselwirkung untereinander maximal wird, ausserdem orientieren sie sich mit ihrem negativen Pol (dem Sauerstoffatom) zu den in der Zwischenschicht vorhandenen positiven Kaliumionen.

Zusammengefasst verwittert das für die Erdkruste typische Gemisch aus Quarz und Aluminiumsilikaten (Feldspäten, Glimmern) unter dem Einfluss physikalischer, chemischer und biologischer

<sup>167</sup> Nach Abschnitt 3.1.2.1 gilt: Neutraler Fall:  $\gamma = 90^\circ$ ,  $\sigma_{ts} = 0$ ,  $\Delta U_{pores, \ell} = A_{\ell s} \cdot \sigma_{ts} = 0$ . Im hydrophilen Fall muss also  $\Delta U_{pores, \ell} < 0$  gelten, im hydrophoben Fall gilt  $\Delta U_{pores, \ell} > 0$ .

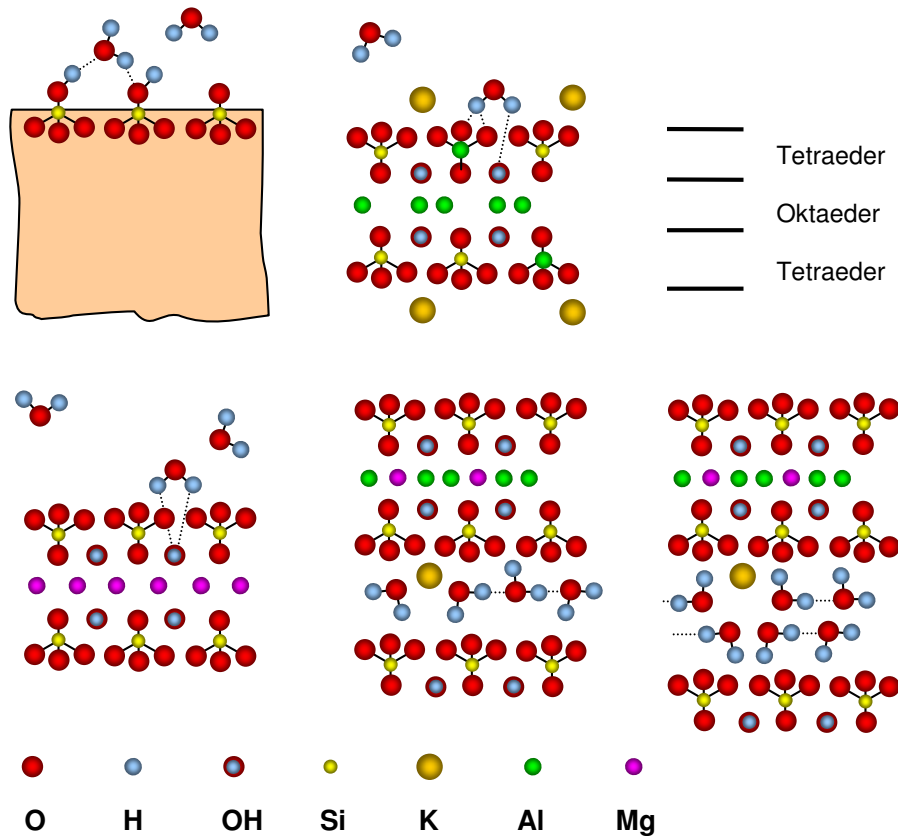


Abbildung 186. Anlagerung von Wasser an silikatische Oberflächen. Oben links: Silizium ( $\text{SiO}_2$ ) - Oberfläche nach Lee, Rossky (1994), Oben rechts: Muskovit nach Okrusch et al. (2005, S.100), vereinfacht. Anlagerung von Wasser nach Wang, Kalinichev, Kirkpatrick (2006, S.574). Unten links: Darstellung von Talk (Okrusch et al) und Anlagerung von Wasser (Wang et al.) Unten mitte, rechts: K-Montmorillonit und Einlagerung von einer bzw. zwei Wasserschichten nach Tambach et al. (2006)

Prozesse in eine Mischung aus Sand und Tonmineralen = Lehm. Dieser ist dann eine Mischung aus allen möglichen Silikatstrukturen (Quarzsand, unverwitterter Feldspat, Glimmer, Hydroglimmer, Kettensilikate und v.a. Tonmineralien.) Insbesondere, wenn der Ablagerungsprozess der Partikel unter Wasser erfolgte, kann auch eine grössere Menge Kalk enthalten sein (mergeliger Lehm.) Die silikatischen Materialien zeigen ein überwiegend hydrophiles Verhalten.

Die folgenden Mechanismen der Feuchtesorption sind für die chemische bzw. physikochemische Wassersorption bei geringer relativer Luftfeuchte verantwortlich:

- Einlagerung von Wasser in sehr kleine Poren / zwischen Tonplättchen
- Chemische Reaktion, d.h. Rehydratisierung von z.B. durch vorausgegangene Erhitzung dehydratisierten Oberflächen
- Anlagerung von Wasser an die hydrophilen Materialoberflächen.
- Kondensation von Wasser in Poren aller Grössen

Die Tonmineralien spielen die Hauptrolle bei kleinen Luftfeuchten. Sie haben, wie zuvor diskutiert, ein hydrophiles Verhalten. Ausserdem sind sie aufgrund ihres Bildungsprozesses mikrokristalline Blättchensilikate mit typischen Partikelgrössen  $< 2\text{ }\mu\text{m}$  (Okrusch et al., 2005, S.106f, Abb. 9.22), daher ergeben sich sehr grosse innere Oberflächen und sehr kleine Porendurchmesser, mit entsprechend hoher Feuchtespeicherkapazität bei kleinen Luftfeuchten. Daraus ergibt sich auch der Zusammenhang zwischen den beschriebenen „Tonmineralen“ und der Definition von „Ton“ als kleinem Bodenpartikel ( $< 2\text{ }\mu\text{m}$ ), im Unterschied zum Schluff ( $2\text{ }\mu\text{m} - 63\text{ }\mu\text{m}$ ) und Sand ( $63\text{ }\mu\text{m} - 2\text{ mm}$ ). An den in Anhang A.2.5.1 dargestellten Sorptionsisothermen von Lustig-Roessler (1992) kann man erkennen, dass die Feuchtespeicherkapazität von Lehm mit dem Tongehalt zunimmt. Zum anderen kann man den Lehm mit dem nachfolgend betrachteten Ziegel vergleichen. Dieser hat eine ähnliche mineralische Zusammensetzung, allerdings werden die Tonminerale durch den Brennprozess dehydratisiert und umgewandelt. Das maximale hygroskopische Feuchtespeichervermögen bei 92% RH ist beim Lehm um einen Faktor 10 grösser:  $m_{wl} = 0.03\text{ kg/kg}$  gegenüber  $m_{wl} = 0.004\text{ kg/kg}$  bei Ziegel Wienerberger.

Für das Zustandekommen der Hysteresis sind folgende Mechanismen denkbar: Die Feuchtesorption zwischen den Tonplättchen ist hysteretisch (vgl. Abschnitt 3.4.5). Bei der mineralischen Zusammensetzung sind vielfältige chemische Hydratisierungs- und Dehydratisierungsreaktionen denkbar. Ausserdem können die üblichen Mechanismen auftreten: Hysteretische Kapillarkondensation aufgrund von Oberflächenenergiebarrieren (Abschnitt 3.4.3), Lufteinschlüsse (Abschnitt 3.4.2).

#### A.1.11.2. Ziegelstein

Eine allgemeine Übersicht über keramische Baustoffe wird z.B. in Wikipedia gegeben (2008, Stichwort „Keramik“.) Wie man die Materialeigenschaften von Ziegeln (Zusammensetzung und Herstellungsverfahren) mit einem breiten Spektrum von Verfahren analysieren und ggf. rekonstruieren kann, wird von Pavia & Roundtree (2005) am Beispiel eines historischen Ziegels vorgeführt. Die mineralischen Komponenten mit ihren Eigenschaften findet man z.B. in Okrusch & Matthes (2005), die baustoffkundlichen Aspekte in Scholz & Hiese (2003).

Aufgrund der Ähnlichkeit von Ziegel und Lehm ist ein Teil der Ausführungen bereits in Abschnitt A.1.11.1 gegeben und wird nicht noch einmal wiederholt.

Ziegel ist eine Grobkeramik und wird aus tonigem Lehm (viel Ton, wenig Sand) geformt, getrocknet und gebrannt. Abhängig vom Eisenoxidgehalt hat er eine hellrote bis dunkelbraune Farbe. Bei geringem Eisenoxidgehalt und zugleich hohem Kalkgehalt ist er gelblich. Der hier gemessene Ziegel war von gelblicher Farbe (Ziegel Jöns) bzw. von roter Farbe (Ziegel Wienerberger.) Die mineralischen Ausgangsbestandteile sind Tonerde (durch Verwitterung von Feldspat entstandene, wasserhaltige Aluminium-Schichtsilikate: Montmorillonit, Kaolinit, Illit), feiner Quarz (Siliziumoxid) sowie ggf. Kalk (Kalziumkarbonat) und Feldspäte (wasserfreie Aluminium - Gerüstsilikate.) Insofern die mineralische Zusammensetzung der Ausgangsmischung für die Herstellung

des Ziegels mit Lehm weitgehend identisch ist, sei für die genauere Darstellung auf den vorherigen Abschnitt [A.1.11.1](#) verwiesen.

Unter praktischem Gesichtspunkt ist für die Zusammensetzung unter anderem entscheidend, dass das Material im Ausgangszustand eine gute Formbarkeit hat und danach eine geringe Schwindung beim Trocknen und beim Brennen.

Normale Ziegel werden bei Temperaturen von 800-1200°C gebrannt, Klinkersteine werden bei 1100-1300°C gebrannt. Klinker sind witterungsbeständig (insbesondere frostsicher) und eignen sich für Aussenfassaden. Normale Ziegel sind teilweise witterungsbeständig (Vormauerziegel, Dachziegel) oder nicht witterungsbeständig (Hintermauerziegel.)

Die Tonminerale und wenn vorhanden auch der Kalk bewirken die Plastizität des wasserhaltigen Ausgangsmaterials. Der feine Quarzsand, der Feldspat und der Kalk verhindern als „Magerungsmittel“ (Reduktion des Tonanteils) die Schrumpfung beim Trocknen.

Durch das Brennen wandeln sich die Tonminerale in wasserfreie Mineralien. Quarzsand verhindert als Magerungsmittel eine zu starke Schrumpfung. Jedoch bewirkt auf der anderen Seite ein grösserer Tonanteil eine höhere Hitzebeständigkeit. Für besonders hitzebeständige Steine (Klinker, Schamottestein) wird auch Schamotte (bei hoher Temperatur vorgebrannter und dann zerkleinerter Ton, Mineralphase: Mullit) als Magerungsmittel verwendet. Je nach Höhe der Brenntemperatur kommt es zu einer mehr oder weniger starken Sinterung (oberflächliches Aufschmelzen und Verkleben der Partikel.) Der Feldspat und der Kalk wirken dabei als Flussmittel. Beim besonders hart gebrannten Klinker kommt es durch die Sinterung zu einem Verschliessen der Poren.

Unmittelbar nach dem Brennen sind die mineralischen Bestandteile d.h. die Silikate / Aluminosilikate im Ziegel dehydratisiert. Bei einer Wiederbefeuchtung kann es zu einer langsamen, teilweisen Rehydratisierung kommen. Dieser Hysteresiseffekt wurde experimentell von Baker und Sing (1975) beschrieben (Abschnitt [3.4.4](#)).

Durch Trocknung bei geringer Luftfeuchte wird das physikalisch gebundene Wasser entfernt, sowie teilweise auch das chemisch gebundene Wasser. Beim Brennen wird das chemisch gebundene Wasser entfernt. Je stärker der Ziegel gebrannt wurde, desto stärker wird der Prozess irreversibel, aufgrund der Umwandlung der Mineralphasen des Tons und aufgrund der Sinterung. Entsprechend höher ist auch die Witterungsbeständigkeit des gebrannten Ziegels: Die Oberflächen werden hydrophob, weil die OH-Gruppen bei der Dehydratisierung entfernt werden. Das Wasseraufsaugvermögen wird entsprechend kleiner. Mikroporen werden durch die Sinterung teilweise verschlossen. Die Partikel sind aufgrund der Sinterung fest verbunden und es findet kein Quellen der Materialstruktur mehr statt. Die Frostbeständigkeit nimmt zu: Es findet keine Frostsprengung durch Gefrieren von kondensiertem Wasser im Porensystem mehr statt.

Zusammengefasst sind die folgenden Mechanismen der Feuchtesorption sind hauptsächlich für die chemische bzw. physikochemische Wassersorption bei geringer relativer Luftfeuchte verantwortlich:

- Chemische Reaktion: Rehydratisierung; jedoch geringer als bei Lehm. Die Einlagerung in die Materialstruktur entfällt gegenüber dem Lehm..
- Oberflächensorption hydrophilen Materialoberflächen
- Kondensation von Wasser in Poren aller Grössen

Wie der Lehm, so hat auch Ziegel ein breites Spektrum der möglichen Materialzusammensetzung und der Porengrössenverteilung, sodass das Sorptionsverhalten stark variieren kann.

Als physikalische Ursachen der Hysteresis sind folgende Mechanismen denkbar: Hydratation und Dehydratation bzw. allgemein die chemische Reaktion ist hysteretisch (Abschnitt [3.4.3](#)). Wie üblich gibt es hysteretische Kapillarkondensation aufgrund von Oberflächenenergiebarrieren (Abschnitt [3.4.1](#)) und Lufteinschlüsse (Abschnitt [3.4.2](#)).

### A.1.11.3. Gipskarton

Die nachfolgende Beschreibung stützt sich hauptsächlich auf die Dissertation von Jakobsmeier (2000) über Gips und seine Imprägnierung, sowie auf weitere Arbeiten und Lehrbücher (Ghazi-

Wakili et al., 2007), (Knoblauch et al., 2001).

Der Gipskarton besteht zu 81% aus Kalziumsulfat - Dihydrat (GhaziWakili et al., 2007). Bei der Dehydratation bildet sich zunächst Hemihydrat, dann Anhydrit. Die molekulare Struktur des Dihydrates  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und des Hemihydrates  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  von Gips mit dem darin vorhandenen Hydratwasser wird in Abbildung 187 dargestellt. Man erkennt beim Gips (Dihy-

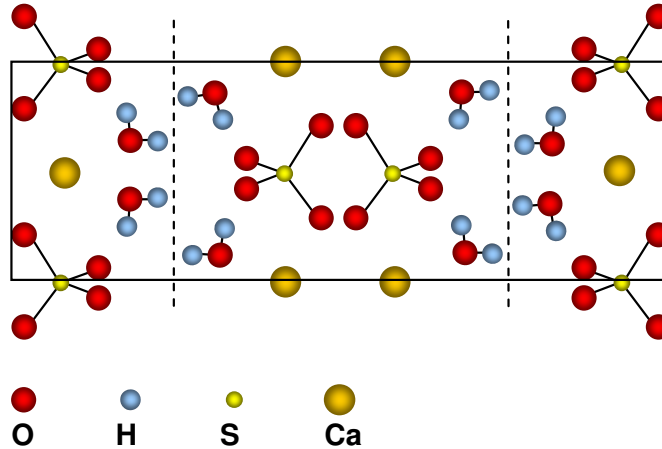


Abbildung 187. Struktur von Calciumsulfat-Dihydrat (Gips) nach Jakobsmeier (2000, S.17). Der Kasten stellt eine Elementarzelle dar, die gestrichelten Linien markieren die Wasserschichten

drat) eine Schichtstruktur; es gibt jeweils eine doppelte  $(\text{SO}_4)^{2-}$  - Tetraederschicht, mit Kalzium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) - Ionen darin. Dazwischen befindet sich eine Schicht polarer Wassermoleküle, welche sich jeweils mit ihrem negativen Pol, dem Sauerstoff, zu Kalziumionen ausrichten. Der positive Pol des Wassers, die beiden Wasserstoffatome, sind zu den negativen Sulfattetraedern ausgerichtet. Das Hemihydrat ist in Abbildung 188 gezeigt. Hier sind die  $\text{SO}_4$  - (Sulfat-) Tetraeder nicht in

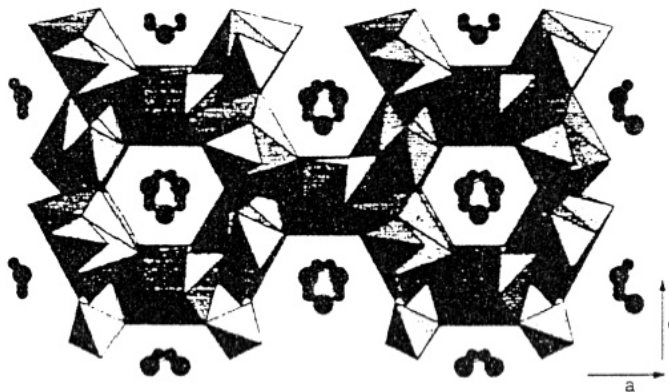


Abbildung 188. Struktur von Calciumsulfat - Hemihydrat (Gips - Hemihydrat). Originalillustration aus Jakobsmeier (2000, S.19).



Schichten, sondern als Gerüst angeordnet. Man sieht (bei geeigneter Blickrichtung), dass das Wasser sich in Kanälen zwischen den  $\text{SO}_4$  - Tetraedern befindet.

Das Wasser kann also durch Schichten (beim Dihydrat) bzw. durch Kanäle (beim Hemihydrat) in die Struktur eindringen bzw. sie verlassen. Es ist relativ schwach „physikochemisch“ gebundenes Wasser und es kann bereits bei moderater Erhitzung zu einer Entfernung des Kristallwassers kommen.

Die Porenoberflächen von Gips sind hydrophil, weil Gips ein Salz, d.h. ein Ionenkristall ist. Die  $\text{SO}_4$  - Tetraeder beim Gips sind negativ geladene Ionenkomplexe, die abwechselnd mit den positiven Kalziumionen angeordnet sind. Es ergibt sich damit eine polare Oberfläche, an welcher sich positive und negative Raumladungen abwechseln. Diese wechselwirken mit den polaren Wassermolekülen und es ergibt sich das hydrophile Verhalten (Jakobsmeier, 2000, S.32).

Sollen Gipskartonplatten in Feuchträumen verwendet werden, ist ein hydrophobierter (= imprägnierter) Gips (Typ GKBI) zu verwenden. Nach DIN 18180 darf ein hydrophobierter Gips bei einer Unterwasserlagerung von 2 Stunden nicht mehr als 10 Masse-% an Feuchte aufnehmen (normaler Gips nimmt 30-40% an Feuchte auf.) Der bei dieser Sorptionsmessung verwendete Gipskarton war imprägniert (gekennzeichnet durch die grünliche Farbe des Kartons.)

Jakobsmeier (2000, S.89) stellt im Ergebnis ihrer Dissertation dar, dass im Gips die Imprägnierungsmittel (z.B. Polymethylwasserstoffsiloxan) sich durch Spreitung an der gesamten inneren Oberfläche des Gipses anlagern. Dies ist anders als bei den Silikaten, wo eine Hydrophobierung dadurch zustande kommt, dass die  $(\text{OH})$  - Gruppen der hydroxylierten Silikatoberfläche mit dem Imprägnierungsmittel feste Verbindungen eingehen. Die Imprägnierungsmittel bei Gips wirken als Tenside (Jakobsmeier, 2000, S.35). Tenside sind komplexe Moleküle mit einem polaren Kopf und einem nichtpolaren Schwanz. Der polare Kopf bindet sich an die Gipsoberfläche und der nichtpolare Schwanz stößt das Wasser ab. Die Abbildung 189 zeigt in schematischer Form eine nichtimprägnierte und eine imprägnierte Gipsoberfläche.

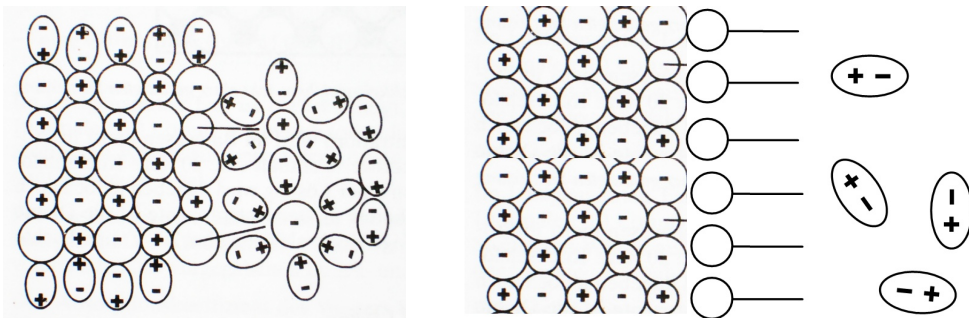


Abbildung 189. Links: Wasseranlagerung und Lösung an einem hydrophilen Ionenkristall. Originalgrafik aus Knoblauch et al. (2001, S.37). Rechts: Durch Tenside hydrophobierte Oberfläche. Adaptiert nach Jakobsmeier (2000, S.36)

Zusammengefasst treten die folgenden Mechanismen der Feuchtesorption für die chemische bzw. physikochemische Wassersorption bei geringer relativer Luftfeuchte verantwortlich:

- Chemische Reaktion: Dehydratation / Hydratation nach kurzer Erhitzung über  $150^\circ\text{C}$ , bzw. langer Erhitzung über  $45^\circ\text{C}$
- Anlagerung von Wasser und teilweise Lösung an den hydrophilen Materialoberflächen des Ionenkristalls (abhängig jedoch von der Imprägnierung)
- Kondensation von Wasser entsprechend der Porengrößenverteilung

Die starke in der Messung beobachtete Hysterisis hat ihre Ursache in der Hysterisis der chemischen Reaktion, wie prinzipiell in Abschnitt 3.4.4 erklärt wurde. Wie in Abschnitt 4.2.4.3 erläutert

wurde, kann in diesem Fall die beobachtete Hysteresis nicht im Modell unabhängiger elementarer Domänen beschrieben werden.

#### A.1.11.4. Zement-(CSH-)Materialien

Eine sehr gute Übersichtsdarstellung der in Zementstein, Mörtel und Beton ablaufenden chemischen Prozesse zur Bildung von Kalziumsilikathydrat findet sich in Knoblauch & Schneider (2001). Eine sehr gute umfassende Darstellung gibt das frei im Internet erhältliche Kompendium Zement und Beton (Verein deutscher Zementwerke, 2006). Die genaue chemische Struktur des Zementsteins ist bei Taylor (1986) und bei Merlino et al. (1999) beschrieben. Die Anlagerung von Wasser an die Oberfläche von Calciumsilikathydrat wird bei Kalinichev et al. (2007) in einer molekulardynamischen Simulation dargestellt. In der Dissertation von Espinosa (2004, S.16-26, Kap.2-3) wird ein Review über Modelle der Feuchtespeicherung in zementhaltigen Materialien gegeben.

Nachfolgend wird zuerst ein Überblick über Zement und allgemein über die Kalzium-Silikat-Hydrat-Materialien gegeben (Knoblauch, 2001, Kap.3). Im Anschluss daran werden die für die Feuchtespeicherung relevanten Eigenschaften zusammengestellt.

Der Zement wird hergestellt aus einem feinvermahlenen Gemisch aus Kalkstein, Sand und Ton, welches bei hohen Temperaturen gebrannt wird, sodass es zur Sinterung kommt („Zementklinker“)<sup>168</sup> und danach nochmals fein gemahlen wird. Der Kalkstein ( $\text{CaCO}_3$ ) liefert Kalzium ( $\text{CaO}$ ), der Sand Silizium ( $\text{SiO}_2$ ) und der Ton Aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Genauer besteht der nicht hydratisierte Zement aus den folgenden Hauptbestandteilen (Knoblauch et al., 2001, S.163):

Trikalziumsilikat	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_3\text{S}$	45 – 80%
Dikalziumsilikat	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_2\text{S}$	0 – 32%
Trikalziumaluminat	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{A}$	7 – 15%
Kalziumaluminatferrit	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_4\text{AF}$	4 – 14%

Es werden dann noch folgende Komponenten hinzugemischt

Gips  $\text{CaSO}_4$   
ggf. Hüttensand, Puzzolane (Trass, Flugasche...)

In den Formeln wurden die Abkürzungen verwendet:

$\text{C} = \text{CaO}$  = Kalzium  
 $\text{S} = \text{SiO}_2$  = Silizium  
 $\text{A} = \text{Al}_2\text{O}_3$  = Aluminat  
 $\text{F} = \text{Fe}_2\text{O}_3$  = Ferrit

Wird dann Wasser hinzugegeben, dann bildet sich ein Zement - Wasser - Gemisch, der Zementleim. In diesem findet dann die Zementhydratation statt. Diese ist in Abbildung 190 dargestellt. Der Ausgangszustand sind Zementklinkerteilchen, inerte Gesteinskörnung und Wasser (links). Praktisch sofort bildet sich eine dünne Hydrathülle aus CSH (Calciumsilikathydrat) und Trisulfat (Ettringit) um die Zementteilchen. Danach diffundiert langsam weiteres Wasser durch diese Hydrathülle und es beginnen weiter Ettringit- und langfaserige CSH-Kristalle zu wachsen. Diese brechen die Hydrathülle auf und der Reaktionsprozess beschleunigt sich (Erstarrung). Schliesslich wachsen die langfaserigen CSH-Kristalle weiter, dazwischen bilden sich kurzfaserige CSH-Kristalle und Kalziumhydroxidkristalle (Portlandit); das Trisulfat (Ettringit) wird in Monosulfat umgewandelt und die Struktur verfestigt sich.

<sup>168</sup> Anders als hydraulischer Kalk; dieser wird bei niedrigerer Temperatur gebrannt.



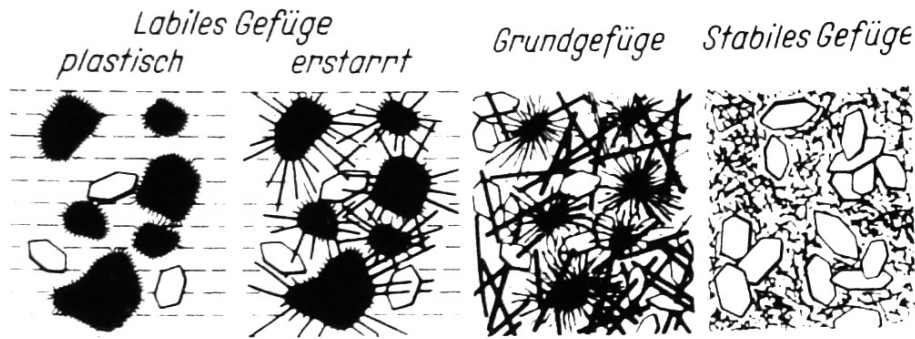
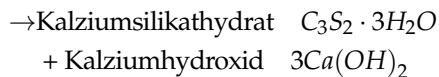


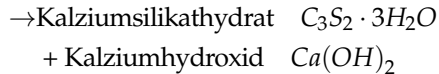
Abbildung 190. Hydratationsprozess bei Zementstein, Mörtel und Beton. Originalillustration aus Knoblauch et al. (2001, S.171), identisch in (Verein deutscher Zementwerke, 2006, S.115). Schwarz: Zementklinkerteilchen. Weiss: Inerte Gesteinskörnung (Zuschlag). Nadelförmige Linien: CSH-Kristalle.

Dem beschriebenen Vorgang liegen die folgenden chemischen Prozesse zugrunde (Knoblauch et al., 2001, S.166):

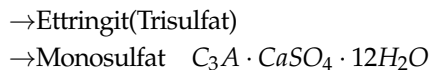
Trikalziumsilikat + Wasser



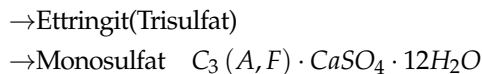
Dikalziumsilikat + Wasser



Trikalziumaluminat + Gips + Wasser



Kalziumaluminatferrit + Gips + Wasser



Trikalziumaluminat + Kalziumhydroxid + Wasser



Kalziumaluminatferrit + Gips + Wasser

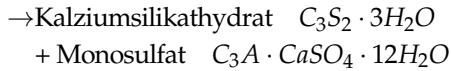


Zusätzlich können noch sog. „latent-hydraulische“ Stoffe hinzugegeben werden, wie z.B. Hüttensand (Hochofenschlacke) oder Trass (fein gemahlener Tuffstein = Vulkanasche).<sup>169</sup> Diese reagieren

<sup>169</sup> Genauer, die latent - hydraulischen Stoffe werden in Hüttensand und Puzzolane unterschieden; der Hüttensand hat mehr Calciumoxid (Formel  $C_9S_6A_2$ ), die Puzzolane bestehen hauptsächlich aus Silikat (Formel  $S_6A$ ). Alle latent - hydraulischen Stoffe sind stark erhitzte Silikate, die dann bei Abkühlung plötzlich abgeschreckt wurden und in einem glasartigen Zustand erstarrten. Dies kann aufgrund von natürlichen Prozessen geschehen sein (Vulkanismus) oder aufgrund von künstlichen Prozessen (Hochofenschlacke, Flugasche) Das Silizium befindet sich dann in einem energetisch angeregten Zustand und kann hydraulisch reagieren.

nicht alleine mit Wasser, sondern benötigen noch einen Anreger; meistens das ohnehin vorhandene Kalziumhydroxid. Die entsprechende Reaktion für den Trass ist (Knoblauch et al., 2001, S.167):

Kalziumhydroxid + Trass ( $S_6A$ ) + Gips + Wasser

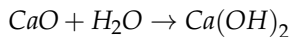


Summa summarum sind die Hauptbestandteile der Zementhydratation das Kalzium-Silikat-Hydratgel (CSH,  $C_3S_2$ ) und in geringerer Menge kristallines Kalziumhydroxid (Portlandit). Daneben entstehen noch Kalziumaluminathydrat, Kalziumaluminatferrithydrat und Monosulfat.

Die Zusammensetzung beeinflusst (ganz grob) die Eigenschaften des Zementes wie folgt (Knoblauch et al., 2001, S.162): Für höhere Festigkeit braucht man viel Di- und Trikalziumsilikat und weniger Aluminat in der Ausgangszusammensetzung. Besonders schnell erhärten Trikalziumsilikat  $C_3S$  und Kalziumaluminat  $C_3A$ . Einen hohen Widerstand gegen sulfathaltige Wässer bewirkt das Kalziumaluminatferrit  $C_4AF$ . Das darin enthaltene Ferrit  $Fe_2O_3$  ist zusammen mit Spuren von Magnesium für die bräunliche bis grüngraue Farbe des Zementes verantwortlich; für weissen Zement müssen eisenfreie Ausgangsstoffe verwendet werden, sodass kein Calciumaluminatferrit entsteht. Ist mehr Gips als Ausgangsstoff vorhanden, dann wird die Erstarrung verzögert.<sup>170</sup>

Für die Mörtel- und Betonherstellung wird der Zement mit „Zuschlag“ vermischt. Dieser kann entweder aus gerundeter Gesteinskörnung (Sand, Kies) oder aus gebrochener Gesteinskörnung bestehen. Er sollte chemisch inert sein und keine gelösten Bestandteile an den Zement abgeben (insbesondere keine Humusstoffe, Sulfate oder Chloride.) Er sollte nicht durch die alkalische Zementlösung (mit ihrem gelösten Calciumhydroxid) angreifbar sein. Dies ist z.B. der Fall, wenn der Zuschlag aus mikrokristallinen Silikaten (z.B. Opalsandstein, Flint) besteht.

Beim Kalksandstein wird Branntkalk  $CaO$  zusammen mit Quarzsand (Verhältnis 1:12) und Wasser erdfeucht gemischt. Der Branntkalk löscht zu Calciumhydroxid  $Ca(OH)_2$  gemäss



Das Kalziumhydroxid reagiert mit dem Silizium aus dem Quarz und mit dem Wasser zu CSH-Verbindungen. Damit das Silizium aus dem Quarz gelöst werden kann, erfolgt die Reaktion über mehrere Stunden im Autoklaven bei 200°C und > 10 Bar Wasserdampfdruck. (Knoblauch et al., 2001, S.176f.) Kalksandstein sollte nicht mit Kalkmörtel einerseits bzw. Zementmörtel andererseits verwechselt werden:

- Bei nichthydraulischem Kalkmörtel (Luftkalk) würde das Calciumhydroxid mit Kohlendioxid aus der Luft zu Kalkstein  $CaCO_3$  reagieren und nicht mit Silikat zu CSH.
- Sowohl bei Zementmörtel und bei Kalksandstein ergeben sich zwar in CSH eingebettete Quarzkörner, jedoch ist beim Zementmörtel das Silizium  $SiO_2 = S$  schon im Zementklinker vorhanden; bei Kalksandstein wird es durch die Autoklavierung aus dem Quarz herausgelöst.

Beim Porenbeton wird ebenfalls eine Mischung aus Sand, Branntkalk oder Zement, ggf. etwas Gips und Wasser zur Herstellung verwendet. Hinzu kommt noch ein Treibmittel, z.B. Aluminium. Der Sand ist zementfein gemahlen. Der Branntkalk löscht wieder zu Kalziumhydroxid. Das Aluminium reagiert mit dem alkalischen Wasser unter Freisetzung von Wasserstoff, welcher die ca. 1 mm grossen Blasen bildet. Die Mischung wird in Form gegossen, erhärtet dann teilweise, wird zurechtgeschnitten und dann wie der Kalksandstein im Autoklaven gehärtet. (Scholz, 2003, S.86f.) Der Porenbeton besteht also im Endeffekt wieder aus Kalziumsilikathydratphasen, jedoch

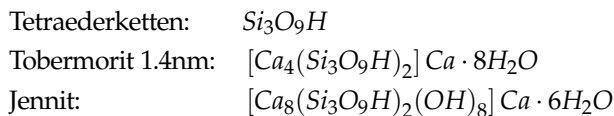
<sup>170</sup> Die Aluminate werden mit dem Gips in Ettringit umgewandelt und reagieren nicht mit Calciumhydroxid. Dadurch bleibt mehr Calciumhydroxid übrig und die Bildung der CSH-Kristalle wird ebenfalls verzögert, weil das Reaktionsgleichgewicht der Reaktion Calciumsilikat + Wasser  $\rightarrow$  CSH + Calciumhydroxid sich zu den Ausgangsstoffen verschiebt.

gibt es keine gröberen Zuschlagkörner; stattdessen sind (wie in Abschnitt A.2.1 abgebildet) 1 mm grosse Luftporen vorhanden.

Als Ausgangsmaterialien für die *Kalziumsilikatdämmplatte* werden „Kalk, Quarz, geschäumtes Silica und Zellulose“ verwendet. Diese werden mit Wasser gemischt, dann wird die Mischung zu Platten gepresst und wiederum im Autoklaven gehärtet. (Hüttner et al., 2003, Kap. A.1.2.3.) Im Ergebnis entsteht ein feinporiges, kapillar saugfähiges Material mit zugleich guten Wärmedämmeigenschaften. Als sich bildende CSH-Verbindungen werden Xonolit oder Tobermorit genannt. Zusammengefasst, bestehen also alle oben aufgeführten Baustoffe aus dichten oder makroporösen Körnern (Zuschlag) und ggf. Luftporen, welche von einem nadeligen, verflochtenen, mikrokristallinen Kalzium-Silikat-Hydrat (CSH-)Gel = Zementstein umgeben sind. In dem CSH-Gel befindet sich neben CSH noch kristallisiertes Kalziumhydroxid (Portlandit). Die weiteren Anteile: Mono-sulfat, Calciumaluminat und Calciumaluminatferrit sollen nachfolgend vernachlässigt werden.

Die Kristalle vom CSH-Gel sind nicht von einheitlicher, eindeutiger mineralischer und chemischer Zusammensetzung. Das Verhältnis Kalzium / Silizium ist variabel: Nach Knoblauch et al. (2001, S.106) beträgt es bei wasserreichem Zementleim 1.5:1 bzw. 3:2 (Formel  $C_3S_2 \cdot x H_2O$ ). Bei wasserarmem Zementleim beträgt es bis zu 2:1 (Formel  $C_4S_2 \cdot x H_2O$ ). Ebenso ist der Hydratisierungsgrad, also die Zahl  $x$  der chemisch gebundenen  $H_2O$  - Moleküle unterschiedlich. Nach Taylor (1986) sind die mineralischen Hauptbestandteile des CSH-Gels „strukturell imperfekter“ Jennit und ebenfalls imperfekter Tobermorit 1.4 nm.

Tobermorit und Jennit sind schichtförmig; die „Hauptschicht“ besteht aus einer inneren Lage aus Kalzium - Polyedern und auf beiden Seiten befinden sich jeweils Aussenlagen aus kettenförmig angeordneten  $SiO_4$  - Tetraedern. Zwischen den Hauptschichten befindet sich eine Zwischenschicht mit Wasser und Kalziumionen. Die chemische Zusammensetzung ist nach Taylor wie folgt:



Die Abbildung 191 zeigt schematisch den Tobermorit 1.4 nm nach Taylor (1986). Der Jennit unterscheidet sich vom Tobermorit 1.4 nm durch die Struktur der Kalziumschicht (dies sind jetzt  $CaO(OH)$  - Polyeder) und durch die Menge des Zwischenschichtwassers. Die Abbildung 192 zeigt den Jennit. Die Tetraederketten in der Oberfläche sind uneben: Jeder dritte Tetraeder steht nach oben vor. Manchmal fehlt auch der vorstehende Tetraeder und es ergibt sich eine Lücke. Darin befinden sich ein O-Atom und eine (OH)-Gruppe. Dadurch kann das Verhältnis von Kalzium : Silizium variieren. Natürlich ist das Verhältnis Kalzium : Silizium auch vom Verhältnis Tobermorit : Jennit abhängig.

Wie eingezeichnet, ergeben sich ausgeprägte positive und negative Raumladungen. Die Oberfläche vermag dann Wassermoleküle anzuziehen und ist hydrophil. Eine molekulardynamische Simulation der Wasseranlagerung an eine solche Oberfläche findet sich bei Kalinichev et al. (2007, Fig.6). Dort wird veranschaulicht, wie die Wassermoleküle sich mit ihren Dipolen zu den positiven und negativen Raumladungen an den Oberfläche ausrichten. Es zeigt sich deutlich, wie die Wasserstoffatome des Wassers von den negativen Sauerstoffatomen der vorstehenden  $SiO_4$  - Tetraeder angezogen werden. Der Arbeit von Kalinichev et al. liegen exakte Angaben zur Kristallstruktur von Tobermorit 0.9 nm zugrunde nach Merlino et al. (1999).

Das CSH-Gel hat also eine hydrophile Oberfläche; darüber hinaus kann es jedoch (genau wie bei Gips oder bei Ton) zu Dehydratationsprozessen kommen, wenn nämlich das Zwischenschichtwasser entfernt wird:

- Tobermorit 1.4 nm geht bei Erhitzen auf 110°C oder bei D-Trocknung (23°C und Dampfdruck 66 mPa) in Tobermorit 1.1 nm über. Die Dicke (Haupt- und Zwischenschicht) nimmt von 1.4 nm auf 1.1 nm ab. Die Zahl der Hydratwassermoleküle in der Zwischenschicht nimmt von 8 auf 4 ab. (Taylor, 1986, S.464)

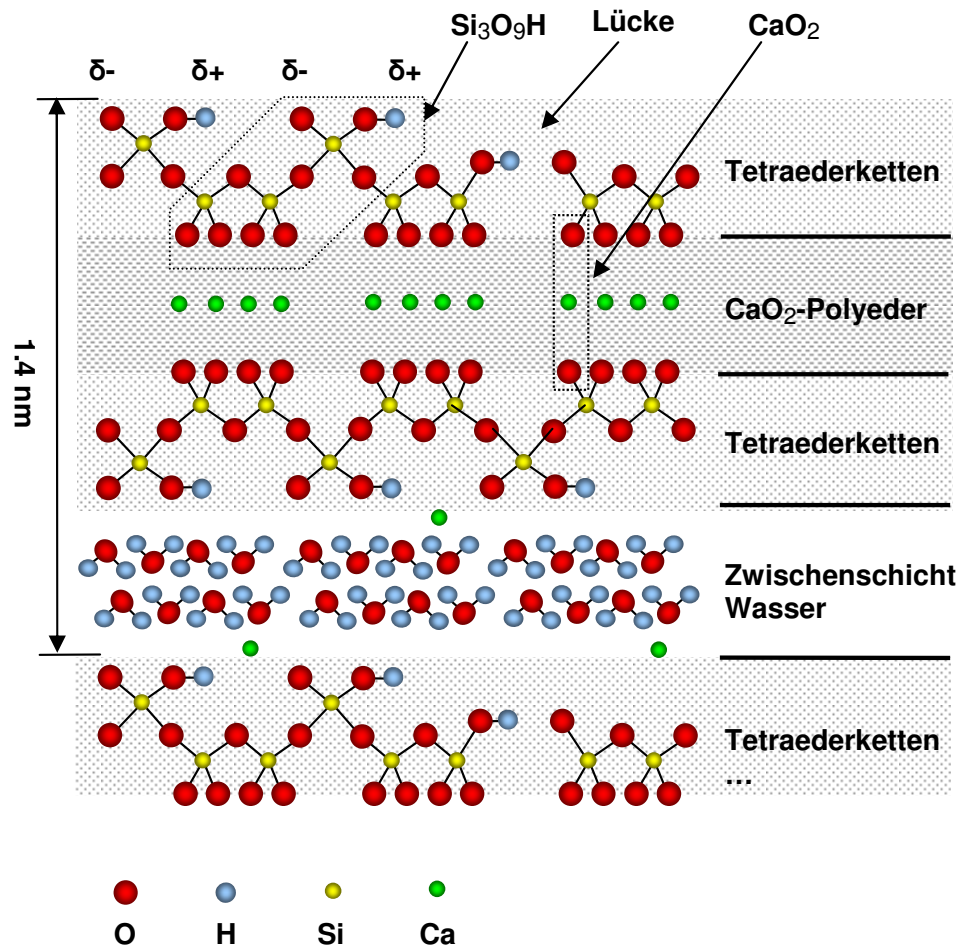


Abbildung 191. Tobermorit 1.4 nm. Dargestellt ist die Dreischicht - Anordnung ( $\text{SiO}_4$  - Tetraederketten,  $\text{CaO}_2$  - Polyeder und wieder  $\text{SiO}$  - Tetraederketten) sowie das Zwischenschichtwasser. Die Tetraederketten sind strukturell wiedergegeben (Taylor, 1986, Fig.1), der Rest schematisch, entsprechend der chemischen Zusammensetzung

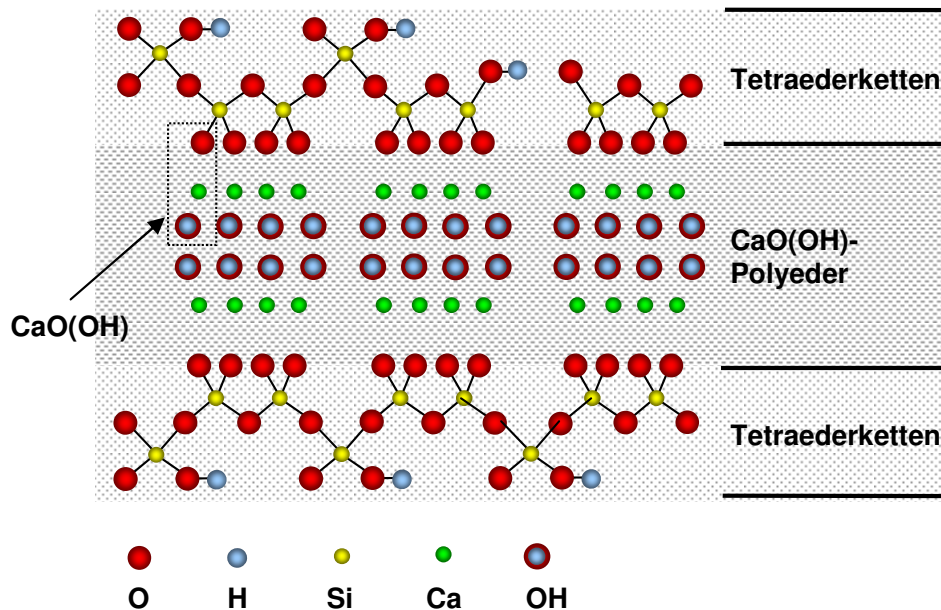


Abbildung 192. Jennit nach Taylor (1986). Dargestellt ist die Dreischicht-Anordnung ( $\text{SiO}_4$  - Tetraederketten, Kalziumpolyeder und wieder  $\text{SiO}_4$  - Tetraederketten). Die Tetraederketten sind strukturell wiedergegeben (Taylor, 1986, Fig.1), der Rest schematisch, entsprechend der chemischen Zusammensetzung. Das Zwischenschichtwasser ist nicht dargestellt.

- Jennit 1.05 nm geht ebenfalls bei Erhitzen auf  $110^\circ\text{C}$  oder bei D-Trocknung in Metajennit 0.87 nm über. Die Dicke (Haupt- und Zwischenschicht) nimmt ab von 1.05 nm auf 0.87 nm. Die Zahl der Hydratwassermoleküle nimmt von 6 auf 2 ab. (Taylor, 1986, S.464)
- Tobermorit 1.1 nm mit „normalem Verhalten“<sup>171</sup> und der ähnliche Klinotobermorit:  $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{17} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  gehen bei Erhitzung in Tobermorit 0.9 nm über. Für den Klinotobermorit wird von Merlino die erforderliche Temperatur mit  $225^\circ\text{C}$  angegeben. Ferner gibt es bei Merlino (1999, Fig.3a/b) eine sehr schöne Abbildung, in welcher man sieht, wie sich die Schichten zusammenschieben, wenn bei der Dehydratation des Klinotobermorit das Wasser entfernt wird.

Neben dem Einbau in die Kristallstruktur wird das Wasser auch sehr fest in Mikroporen eingebunden. Sowohl die nadelförmigen CSH-Kristalle selbst,<sup>172</sup> als auch die dazwischen befindlichen Poren „Gelporen“ haben Durchmesser von 1-10 nm. (Knoblauch et al., 2001, S.173). Sie entsprechen also Mikroporen und kleineren Mesoporen. Zum Vergleich, der Ton hat grössere Partikel mit bis zu 2  $\mu\text{m}$  (Abschnitt A.2.5.1). In den Mikro- bis Mesoporen können sich erhebliche Kapillarspannungen und Spaltdrücke aufbauen. Das Zementgel kann durch die Kolloidchemie beschrieben werden, nämlich als feste, koagulierte Mikropartikel in Wassersuspension (Knoblauch et al., Kap.1.5.4). Es kommt zu Effekten wie Quellen, Schwinden und Kriechen.

<sup>171</sup> Die Tobermorite sind bezüglich ihres Aufbaus nicht vollständig festgelegt: Der vorstehende  $\text{SiO}_4$  - Tetraeder kann vorhanden sein oder fehlen. Nach der „Order-Disorder-Theorie“ sind mehrere kristallographische Typen möglich, weil benachbarte Schichten in unterschiedlicher Weise angeordnet werden können. (Merlino et al., 1999, S.1613) Einige Si-Atome können durch Al ersetzt sein. Es ergibt sich, dass bestimmte Varietäten des Tobermorit 1.1 nm ein „normales“ Verhalten zeigen, d.h. Dehydratation, andere Varietäten zeigen ein „anormales“ Verhalten, d.h. keine Dehydratation.

<sup>172</sup> Wie die schichtförmigen Tobermorite und Jennite in den nadelförmigen CSH-Kristallen angeordnet sind, scheint noch nicht ganz klar; nach den Quellen von Knoblauch et al. (2001, S.166) bestehen die nadelförmigen CSH-Kristalle vermutlich aus aufgerollten Tobermorit- und Jennit-Blättchen; nach Espinosa (2004, S.24) konnte bisher weder eine Röllchenstruktur noch eine Schichtstruktur bestätigt werden.



Die Feuchtesorptionsmechanismen, welche bei Mörtel, Beton und anderen CSH-Materialien auftreten, sind in Knoblauch (2001, Kap.3.5.13), in Espinosa (2004, Kap.2.3) und in Verein deutscher Zementwerke, (2006, S.130, Kap.4.2.2) beschrieben. Hinzu kommen noch die oben dargestellten Dehydratationsprozesse. Insgesamt erhält man

- Erhitzung auf hohe Temperaturen: Vollständige Dehydratisierung (wie bei der Herstellung von Zementklinker)
- Erhitzung auf Temperaturen um 100-250°C: Dehydratation: Entfernung von Zwischenschichtwasser aus den Tobermorit- und Jennit-Kristallen
- Die Feuchtespeicherung in den Gelporen mit Durchmessern von 1-10 nm entspricht der Sorption im Luftfeuchtebereich 5-80% RH (vgl. Abschnitt 3.1.2.3). Teilweise ist dies Kapillarkondensation (in den grösseren Poren). In den kleineren Poren ist es Mikroporenkondensation oder (bei Quellen und Schwinden unter Wirkung von Spaltdrücken und hohem Kapillardruck) Kondensation in nicht-inerter Materialstruktur.
- Für die Hydratisierung des Zementes werden 25 Masse-% Wasser benötigt. Zusätzlich werden nochmals 15 Masse-% Wasser benötigt um die Gelporen mit Wasser zu sättigen. Dies entspricht einem Wasser-Zement-Wert  $w/z = 40\% = 0.4$ . Wird noch mehr Wasser zugegeben, dann bilden sich wassergefüllte „Kapillarporen“. Diese haben Durchmesser von 10 nm – 10 µm. Demnach tragen sie durch Kapillarkondensation zur Sorption im Luftfeuchtebereich 80-95% RH bei (vgl. Abschnitt 3.1.2.3). Bereits bei niedrigeren Luftfeuchten kommt es zu Oberflächensorption. Bei Wasser-Zement-Werten von  $w/z > 0.55$  bildet sich ein durchgängiges Kapillarporennetzwerk und die Frostbeständigkeit des Zementsteins ist nicht mehr gegeben.
- Luftporen durch luftporenbildende Zusatzmittel haben Größenordnungen von 0.1 – 1 mm. Schliesslich gibt es noch Verdichtungsporen, entstehend durch eingeschlossene Luft während der Betonherstellung, welche trotz Verdichtung des Betons nicht entfernt werden können. Sie haben eine Grösse von 0.5 – 5 mm. Alle diese Poren können erst im überhygroskopischen Feuchtebereich mit Wasser gefüllt werden, oder bleiben wasserfrei.

Für die Entstehung von Hysterisis gibt es natürlich unterschiedliche Möglichkeiten: Die Hydratations - Dehydratationsprozesse haben die Hysterisis chemischer Reaktionen; möglicherweise ist die Dehydratation sogar irreversibel. Die Sorption in den Gelporen ist hysteretisch entsprechend der Sorption in nicht-inerter Porenstruktur (wie bei Ton), oder aufgrund von Tintenflaschen- und Netzwerkeffekten. Sie könnte auch zeitabhängig sein aufgrund eines hohen Diffusionswiderstandes beim Eindringen des Wassers in die Poren.

Die ausgeprägte Hysterisis bei 0% relativer Feuchte interpretiert Espinosa (2004, Kap.5.2.4, S.110) als eine „irreversible Porenstrukturveränderung durch intensive Trocknung“. Das Wasser in den Gelporen ist nicht mehr vorhanden. Solange sich Wasser in Poren kleiner als ca. 2 nm befindet, wirkt ein „Spaltdruck“, welcher die Porenwände auseinanderdrückt. Nach dem Trocknen ist dieser Spaltdruck ist ebenfalls nicht mehr vorhanden und die CSH-Kristalle ziehen sich zusammen. Dadurch werden die Gelporen kleiner und die Kapillarporen werden grösser. Ausserdem sind nach Espinosa die verkleinerten Poren von aussen nun schwerer zugänglich und es bildet sich eine neue Klasse von zuvor nicht vorhandenen „Tintenflaschenporen“. In diesen Poren ist nun Wasser gespeichert, was bei der Desorption ab 92% RH nicht wieder entweicht. Daher kommt es zu der starken Hysterisis bei 0% RH. Espinosa befeuchtet jedoch das Material auch bis 97% RH. Dann quellen die zuvor geschrumpften Poren wieder. Die Desorption ab 97% RH zeigt eine kleinere Hysterisis.

#### A.1.11.5. Holz

Holz ist ein organisches Material. Einen tieferen Einblick in die Entstehung, Funktion und Beschaffenheit des Holzes bei der lebenden Pflanze gibt z.B. Nabors (2007) in seinem Lehrbuch über Botanik, ergänzt durch den Artenstammbaum nach Willmann (2004). Die Holzchemie ist bei Higuchi (1998), sowie im Überblick bei Rotach und Hunziker (2002) beschrieben. Die Feuchtesorption vom Holz ist z.B. Thema der Dissertation von Time (1998).

Bei der Evolution der Landpflanzen entwickelten sich zuerst aus den gefässlosen Pflanzen (z.B. Moose) die Gefässpflanzen (z.B. Farne, Schachtelhalme). Diese sind aus drei Gewebetypen aufgebaut: Grundgewebe, Abschlussgewebe und Leitgewebe. Das letztere ist ein Merkmal der Gefässpflanzen. Die Zellen des Grundgewebes übernehmen verschiedene Aufgaben innerhalb der Pflanze, z.B. die Speicherung von Nährstoffen, die Photosynthese usw. Das Abschlussgewebe bildet die äussere Pflanzenhaut und das Leitgewebe transportiert die Nährstoffe.

Das Leitgewebe unterteilt sich in das Phloem und in das Xylem. Das Phloem transportiert den durch die Photosynthese produzierten Zucker aus den Blättern über die Sprossachse bis hinunter in die Wurzel und das Xylem transportiert im „Gegenverkehr“ das durch die Wurzel aufgenommene Wasser mit Mineralien und gelöstem Stickstoff von der Wurzel bis in die Blattspitzen. In den Blättern befinden sich Öffnungen (Stomata), durch welche das Wasser verdunsten kann. Die Pflanze kann die Öffnungen und damit die Verdampfungsrate bzw. den Wasserdruck in den Blättern und den Gefässzellen regulieren.

Als nächstes entwickelten sich die Holzgewächse. Wie die Gefässpflanzen besaßen sie zunächst noch Sporen und keine Samen. Vertreter war die inzwischen ausgestorbene Pflanzengruppe der „Archaeopteridales“. Alle Pflanzen stellen Zellulose, die Gefässpflanzen stellen auch den Stoff Lignin - also die Grundstoffe des Holzes - her, jedoch erst die Holzpflanzen weisen ein sekundäres Dickenwachstum auf. Alle Pflanzen haben an den Spitzen der Sprosse und Wurzeln sogenannte „apikale Meristemzellen“, welche das Wachstum ermöglichen: Äste und Wurzeln werden länger und verzweigen sich. Im Stamm der holzigen Pflanze, unterhalb von der Rinde, gibt es zusätzlich eine Schicht sich teilender „lateral Meristemzellen“, das sogenannte Kambium. Diese ermöglichen das Dickenwachstum des Stammes: Ausserhalb des Kambiums wird über die ganze Lebensdauer der Holzpflanze hinweg neues „sekundäres“ Phloem gebildet. Auf der Innenseite des Kambiums bildet sich neues, sekundäres Xylem. Holz ist sekundäres Xylem. Beim lebenden Holz leiten jeweils nur die Phloemschichten eines Jahres (ein Jahresring) und zwischen ein und zwölf Xylemschichten aktiv das Wasser. Die ein bis zwölf Jahresringe des Xylems, welche noch das Wasser leiten, werden als Splintholz bezeichnet, die weiter innen liegenden Jahresringe, welche nur noch zur Tragfunktion des Stammes beitragen, als Kernholz. Das Kernholz kann sich von dem Splintholz unterscheiden, weil die Pflanze in das Kernholz Substanzen (z.B. Tannine) absondert, um die Zellen zu verstopfen und Bakterien- und Pilzbefall zu verhindern.

Als nächstes erfolgte in der Evolution die Entwicklung von den Sporenpflanzen zu den Samenpflanzen. Alle noch lebenden Holzpflanzen sind zugleich Samenpflanzen. Diese verzweigten sich dann zu den Koniferen (= Nadelhölzern, mit Zapfen, „nackte“ Samen), zu den Bedecktsamern (mit ausdifferenzierten Blüten und Früchten; die Samen sind von Fruchtfleisch umhüllt), zum Ginkgobaum und zu den Palmfarnen. Es ergibt sich also, dass bis auf Sonderfälle alle Holzarten entweder den Koniferen oder den Bedecktsamern zuzurechnen sind. (Von den Bedecktsamern wiederum zählen die meisten bekannten Baumarten zu den „zweikeimblättrigen“ Blütenpflanzen: Der Pflanzenembryo im Samen hat zwei Keimblätter.)

Das Holz der Koniferen wird als Weichholz, das Holz der Bedecktsamer als Hartholz bezeichnet; der Name rührt daher, dass (meistens, aber nicht immer) das Hartholz härter ist als das Weichholz. Es wird also weitgehend synonym verwendet:

- Nadelbaum, Nacktsamer, Konifere -> Weichholz
- Laubbaum, Bedecktsamer, Zweikeimblättriger -> Hartholz

Das Hartholz enthält generell mehr Fasern und hat eine höhere Dichte, ist schwerer zu sägen und brennt langsamer.

Im Rahmen der hier durchgeführten Messung wurde für den massenbezogenen Feuchtegehalt im hygroskopischen Bereich kein Unterschied zwischen Hartholz (Eiche, Buche) und Weichholz (Fichte) festgestellt.

In der Mikrostruktur besteht das Holz hauptsächlich aus sogenannten Tracheidenzellen. Dies sind längliche, engere Gefässzellen (Durchmesser bis 10 µm) mit kleinen Öffnungen zu Nachbarzellen (siehe Abbildung unten). Bei Hartholz kommen noch die weiltumigeren, röhrenförmigen Tracheen

(Durchmesser bis 100 µm) hinzu. Von den hier untersuchten Holzarten sind die Tracheen bei der Eiche besonders gross und können auf dem Makrofoto (Abschnitt A.2.1) noch deutlich gesehen werden. Bei der Buche sind die Tracheen kleiner, dafür jedoch in grösserer Zahl vorhanden. Die Weichhölzer bestehen nur aus kleinen Tracheiden. Eine besonders schöne vergleichende Darstellung von Querschnitten durch unterschiedliche Holzarten (Eiche, Buche, Ulme, Tanne) befindet sich in Hageneder (2008).

Die Wasserleitung kommt folgendermassen zustande: Durch Verdampfung an den Stomata (Blattöffnungen) entsteht entsprechend der Kelvin-Gleichung  $p_c = \rho_{wl} \cdot R_w \cdot T \cdot \ln(\varphi)$  ein Unterdruck bzw. eine Saugspannung, welche das Wasser durch den Baum zieht. Die entgegenwirkende Kraft ist die Schwerkraft der Wassersäule:  $\rho_{wl} \cdot g \cdot h$  sowie die Reibung beim Wassertransport.

Aufgrund des starken Unterdruckes kann es zu einem Abreissen der Wassersäule (Luftembolie, Kavitation) kommen. Dann ist der Wassertransport in der Pflanze unterbrochen. In der Technik können Pumpen auf Unterdruckbasis Wasser nicht aus wesentlich grösseren Tiefen als 10 m heraufpumpen, entsprechend dem Unterdruck von einer Atmosphäre. Bäume können deutlich grösser als 10 m werden. Als Grund wird angenommen, dass eine Adhäsion zwischen dem Wasser und den Porenwänden der Tracheiden / Tracheen besteht („Adhäsionstheorie“). Dadurch ist die Bildung von Luft- oder Vakuumblasen gegenüber dem freien Wasser erschwert. Für den Küstenmammutbaum wurde von Koch et al. (2006) das Wasserpotential (Wasserdruck + osmotischer Druck) in der Krone gemessen, es betrug  $-2.0$  MPa, entsprechend dem 21-fachen Atmosphärendruck. Das Wasserpotential, welches zur einer 50%-igen Kavitation führte, wurde bei Holzproben des Baumes mit einer Zentrifuge gemessen, es entsprach  $-6.1$  MPa, also dem 61-fachen Atmosphärendruck. In Mitteleuropa werden typische Nadelbäume aber maximal 30–40 m hoch ([www.medienwerkstatt-online.de](http://www.medienwerkstatt-online.de), 2008). Der höchste Baum der Welt ist ein Nadelbaum, ein Küstenmammutbaum mit 114 m Höhe. Der höchste Laubbaum ist ein Riesen-Eukalyptus mit 97 m Höhe (Wikipedia, 2008). Küstenmammutbaum und Rieseneukalyptus gedeihen beide in gemäßigten Regionen mit hoher Luftfeuchtigkeit. Dies reduziert die Transpirationsrate und das Risiko einer Luftembolie.

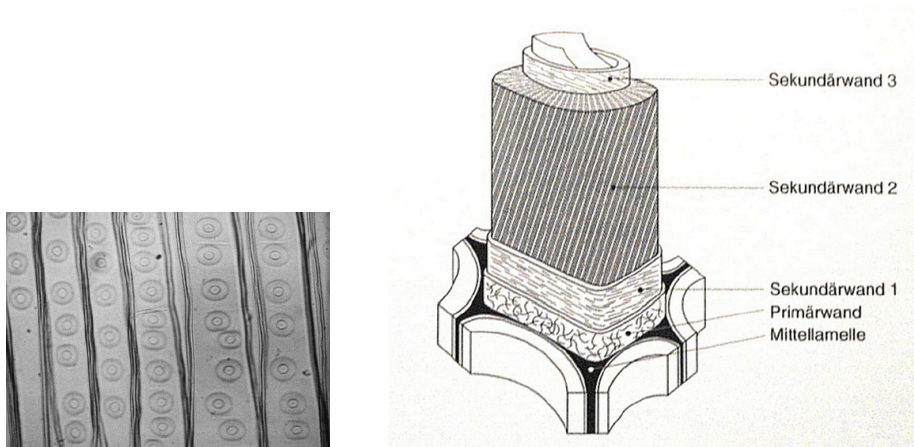


Abbildung 193. Tracheidenzellen. Links: Längsschnitt durch die Zellen; die Zellwände, sowie die Zellwandöffnungen (Tüpfel) sind zu erkennen. Rechts: Querschnitt durch die Zellwandstruktur. Die Anordnung der Zellulosefibrillen ist schematisch dargestellt. Die Abbildungen entstammen einer Ausstellung (Abt. Holz, EMPA Dübendorf, Schweiz, 2007).

Als Nächstes sollen der chemische Aufbau und die Mikrostruktur der Zellwände genauer betrachtet werden, welche für das Feuchtesorptionsverhalten im hygroskopischen Bereich verantwortlich sind. Literaturquellen sind Higuchi (1998), Rotach, Hunziker (2002) und Salmen (2004).



Die lebende Pflanzenzelle sondert durch ihre Zellwandmembran (eine Phospholipid - Doppelmembran) nach aussen unterschiedliche Arten von Molekülen ab, in der Hauptsache:

- Pektine (Kleb- und Füllstoffe, aus Aminosäuren aufgebaut, wie auch die Proteine)
- Zellulose (Langkettiges Makromolekül; sorgt für die Zugfestigkeit der Zellwand: „Gerüstsubstanz“)
- Hemizellulosen (Kurzketten, verzweigte Makromoleküle; stellen Verbindungen zwischen Zellulosemolekülen und auch Ligninmolekülen her)
- Lignin (Gerüstmolekül; sorgt für die Druckfestigkeit der Zellwand)

Die Zusammensetzung der Holzsubstanz ist wie folgt: Zellulose 46-84%, Hemizellulose und Lignin jeweils ca. 20-35%. Sie ist abhängig von der Holzart (Weichholz enthält mehr Lignin, Hartholz mehr Hemizellulose.)

Die unterschiedlichen Schichten der Zellwand (siehe die Abbildung 193) bilden sich dann von aussen nach innen. Die lebenden Zellen sondern die Holzbestandteile durch die Zellmembran (eine Phospholipid-Doppelmembran) nach aussen ab. In den Tracheen und Tracheiden sterben die Holzzellen danach ab und der entstehende Hohlraum steht für den Wasser- und Nährstofftransport zur Verfügung. Die Zellwandschichten sind im Einzelnen:

- Die *Mittellamelle*, welche sich schon bei der Zellteilung bildet. Sie besteht vorwiegend aus Pektin und verkittet benachbarte Zellwänden. Ihr Dicke beträgt im dünnsten Bereich (angrenzende Zellwände) einige Zehntel  $\mu\text{m}$ , im dicksten Bereich einige  $\mu\text{m}$ .
- Auf diese wird die *Primärwand* aufgelagert, bestehend aus einem Gerüst von richtungsmässig verstreuten Zellulose-Mikrofibrillen. Die Primärwand taucht in allen Pflanzenzellen auf. Mit der Einlagerung von Lignin (bei Gefässpflanzen und höheren Pflanzen) wird sie jedoch starr. Die Primärwand ist mit 0.1 – 0.2  $\mu\text{m}$  nur sehr dünn.
- Bei den verholzenden Zellen bildet sich nach Abschluss der Primärwand die Sekundärwand aus. Sie besteht aus drei Schichten. Zuerst bildet sich eine dünne Übergangsschicht (*Sekundärwand 1*) mit quer zur Längsachse angeordneten Fasern
- Die Hauptschicht bildet die *Sekundärwand 2* mit Fasern, die nahezu in Längsrichtung der Zelle verlaufen, jedoch einen kleinen Anstellwinkel ihr gegenüber haben (Verlauf einer flachen Spirale.) In der Sekundärwand 2 sind die Mikrofibrillen jeweils zu grösseren Einheiten, sogenannten „Makrofibrillen“ (Rotach, Hunziker, 2002, S.10) bzw. „Aggregaten“ (Salmen, 2004, S.874), zusammengeschlossen. Die Zelluloseaggregate sind dann schichtweise in Form von Lamellen angeordnet (Salmen, 2004, S.875), (Higuchi, 1998, S.15.) Die Sekundärwand kann aus bis zu 150 Schichten von Lamellen bestehen. Zwischen den Lamellen befinden sich Hemizellulosen (Glucomannan, Xylan) und Lignin. Die Mikrofibrillen haben 3 bis 4 nm Durchmesser. Die Zelluloseaggregate haben 16 bis 20 nm Durchmesser. Die Zwischenräume zwischen den Zelluloseaggregaten haben Durchmesser von 3 bis 4 nm. Die Gesamtdicke der Sekundärwand 2 beträgt 1 bis 5  $\mu\text{m}$  und macht damit 80% der gesamten Zellwanddicke aus.
- Auf die Sekundärwand 2 ist bei einigen holzigen Zellarten (holzige Parenchymzellen, nicht jedoch Tracheiden und Gefässzellen) noch eine Sekundärwand 3 als dünne Übergangsschicht aufgelagert.
- Schliesslich gibt es auf der Innenseite der Zelle noch eine Abschlusschicht, die Tertiärwand, welche ebenfalls aus einem Zellulosegerüst besteht, sehr stark mit Lignin verkrustet ist und teilweise warzenförmige Erhebungen aufweist.

Als nächstes sollen die chemischen Eigenschaften der Holzsubstanz genauer betrachtet werden. Zellulose besteht, wie bekannt, aus verketteten Glucose- (Zucker-) molekülen (Abbildung 194). Der Polymerisationsgrad bei Holz beträgt etwa 10000 Einheiten. Die Verkettung kann entweder gleichmässig oder alternierend erfolgen. Im ersteren Fall sind die Glucosemoleküle gleichförmig aufgereiht ( $\alpha$  – 1 – 4 - Bindung), im letzteren Fall ist jedes zweite Molekül auf den Kopf gestellt ( $\beta$  – 1 – 4 - Bindung). Beim erstgenannten Fall bildet sich Stärke, beim letztgenannten Fall Zellulose. Tierische Organismen können Stärke abbauen, Zellulose kann nur durch Mikroorganismen

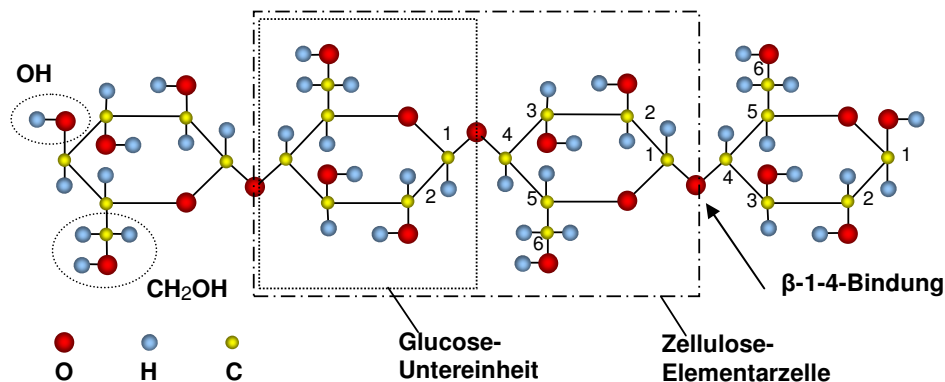


Abbildung 194. Zellulose - Makromolekül. Dargestellt sind vier verkettete Glucose-Untereinheiten, sowie die funktionalen Gruppen: Hydroxylgruppe  $OH$  und Alkoholgruppe  $CH_2OH$ , die Nummerierung der Kohlenstoffmoleküle und der Bindungstyp:  $\beta$  - 1 - 4 - Bindung

abgebaut werden. (Nabors, 2007, S.180) Die Hemizellulosen sind ebenfalls Moleküle, welche aus Zuckermolekülen aufgebaut sind. Dies sind u.a. Galactose, Mannose, Xylose, Fructose und Arabinose. Allen gemeinsam ist der Sechsering, bestehend aus fünf Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom - genau wie auch bei der Zellulose. Die hydrophilen funktionalen Gruppen sind nach Rotach, Hunziker (2002, S.13): ( $OH$ ,  $CO$ ,  $COOH$ ,  $CHO$ ). Aufgrund dieser funktionalen Gruppen zeigen sowohl Zellulose als auch Hemizellulosen ein ausgeprägt hydrophiles Verhalten. Der dritte Hauptbestandteil des Holzes, die Lignine, sind Kohlenwasserstoffe mit Benzenringen ( $C_6H_6$ ), an welchen sich weitere Kohlenwasserstoffketten und  $OH$ -Gruppen befinden. Verbindungen aus Kohlenwasserstoffen und  $OH$ -Gruppen bezeichnet man auch als Alkohole. In Abbildung 195 sind die Ligninbausteine dargestellt. Dieser Einheiten werden bei den Ligninen zu grossen dreidimensionalen Molekülen verkettet. Die Lignine haben weniger hydrophile  $OH$ -Gruppen als Zellulose und Hemizellulose und einen vergleichsweise grösseren Kohlenwasserstoffrest. Sie sind daher weniger hydrophil.<sup>173</sup>

Zusammengefasst kann geschlossen werden: In der Zellwand wechseln sich Schichten von regelmässig in Mikrofibrillen und Aggregaten angeordnete Zellulosefasern mit Zwischenschichten aus amorph angeordneten bzw. nur teilgeordneten Hemizellulosen und Ligninen ab. Dies ist in der aus der Literatur entnommenen Abbildung 196 dargestellt. Man sieht, wie die Zellulosemoleküle teilweise regulär (kristallin) angeordnet sind, teilweise auch irregulär mit dazwischen eingelagerten Wassermolekülen (oben rechts), wie kurzkettige Hemizellulosen an die Zelluloseschicht ankoppeln und wie sich eine amorphe Struktur aus Hemizellulose und Lignin zwischen den Zelluloseschichten ausbildet (Lignin - Hemizellulose - Matrix, Mitte).

Nachdem die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Holzes im Detail betrachtet

<sup>173</sup> Allgemein sind alle Alkohole  $OH$ -Gruppen, welche an Kohlenwasserstoffreste gebunden sind. Bei Bindung an nicht-zyklische Kohlenwasserstoffreste spricht man von Alkanolen  $C_nH_{2n+1}OH$  (Lautenschläger et al., 2005, S.641). Eine  $OH$ -Gruppe, welche direkt an einen Benzenring gebunden ist, bezeichnet man als phenolische  $OH$ -Gruppe. Phenol ist ein Benzenring, an welchen nur eine  $OH$ -Gruppe angelagert ist (Lautenschläger et al., 2005, S.698). Befindet sich eine  $OH$ -Gruppe an einer Kette  $C_nH_{2n}$ , welche ihrerseits an einen Benzenring gebunden ist, spricht man von einem aromatischen Alkohol. Wenn Beispielsweise die Gruppe  $CH_2OH$  an einen Benzenring gebunden wird, spricht man von Benzylalkohol (Lautenschläger, 2005, S.704). Wenn mehrere  $OH$ -Gruppen an den Kohlenwasserstoffrest gebunden sind, spricht man von mehrwertigen Alkoholen. Für Alkanole gilt: Je länger der hydrophobe Kohlenwasserstoffrest ist, desto schlechter ist die Löslichkeit in Wasser. Je mehr hydrophile  $OH$ -Gruppen vorhanden sind, desto besser ist die Löslichkeit in Wasser. (Lautenschläger et al., 2005, S.642). Auch die phenolischen  $OH$ -Gruppen sind hydrophil, daher ist Phenol begrenzt in Wasser löslich (Lautenschläger et al., 2005, S.698).

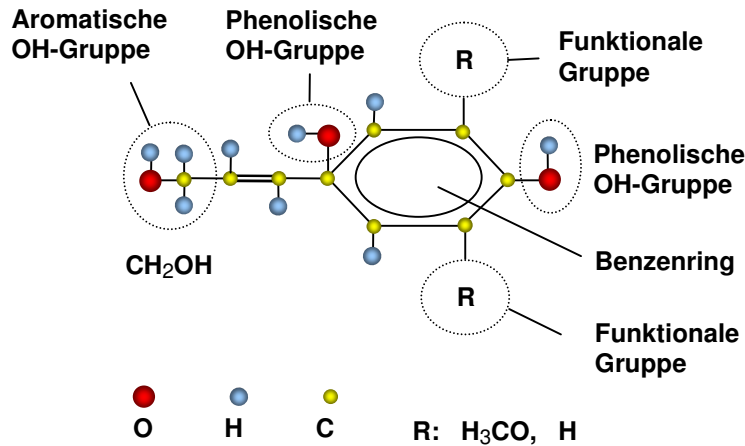


Abbildung 195. Ligninbausteine (Alkohole). Dargestellt die Alkoholgruppe  $\text{CH}_2\text{OH}$ , der Benzenring, und die beiden veränderlichen funktionalen Gruppen (Platzhalter  $R$ ), welche entweder nur aus einem H-Atom oder aus der Gruppe  $\text{H}_3\text{CO}$  bestehen. Je nach funktioneller Gruppe  $R$  ergeben sich die Ligninbausteine Cumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapinalkohol (Rotach, Hunziker, 2002, S.16).

wurden, sollen nun auf die Mechanismen der Feuchtespeicherung eingegangen werden.

Es gibt eine grosse Anzahl von Modellen der Feuchtespeicherung in Holz. Skaar (1988, S.86) zitiert einen Review von Van den Berg und Bruin (1981), welche in der Literatur 77 unterschiedliche Modelle bzw. Sorptionsisothermen für Holz bzw. allgemein biologische Materialien fanden. Diese wurden von van den Berg et al. und von Skaar (1988, S.87, Tab.3.1) in die folgenden Kategorien unterteilt:

- Einschichtenmodelle mit lokaler Sorption
- Mehrschichtenmodelle: Homogene Sorption, Polarisierte Sorptionsschichten, Flüssiger Film, Kapillarkondensation u.a.
- Sorption in Polymeren: Lösungskondensation, lokale Sorption und Lösung u.a.
- Teilweise oder vollständig empirische Sorptionsmodelle

Time (1998, Kap.2.3, S.17) greift diese Einteilung auf und stellt die folgenden repräsentativen Modelle genauer dar:

- Langmuir-Modell für die Einschichtsorption, BET-Modell für Mehrschichtadsorption
- Cluster-Modell (kombinierte lokale Sorption und Oberflächensorption)
- Dent-Modell für die Mehrschichtadsorption
- Hailwood-Horrobin-Modell für Lösungskondensation

Das Langmuir- und das BET-Modell wurden bereits oben dargestellt (Abschnitt 3.1.2.2). Das Cluster-Modell wurde ebenfalls bereits dargestellt (Abschnitt 3.4.3). Es beschreibt die feste Sorption einzelner Wassermoleküle an die Oberfläche. Um diese Moleküle lagern sich dann Gruppen („Cluster“) von weiteren Molekülen. Nach dem Review von Hartley (1992) kann das Modell sowohl bei silikatischen Oberflächen, als auch bei Holz angewendet werden.

Im Unterschied zu den anderen Materialien tritt bei Holz im Unterschied zu den anderen betrachteten Material noch ein zusätzlicher Effekt auf, nämlich die Lösungskondensation. Kondensieren z.B. Wassermoleküle in der oben dargestellten chemischen Struktur in den amorphen Bereichen mit Lignin und Hemizellulose, so kommt es zu einer Vermischung von Polymer- und Wassermolekülen auf molekularer Ebene (Polymer-Wasser-Lösung). Dieser Effekt lässt sich beschreiben, indem man

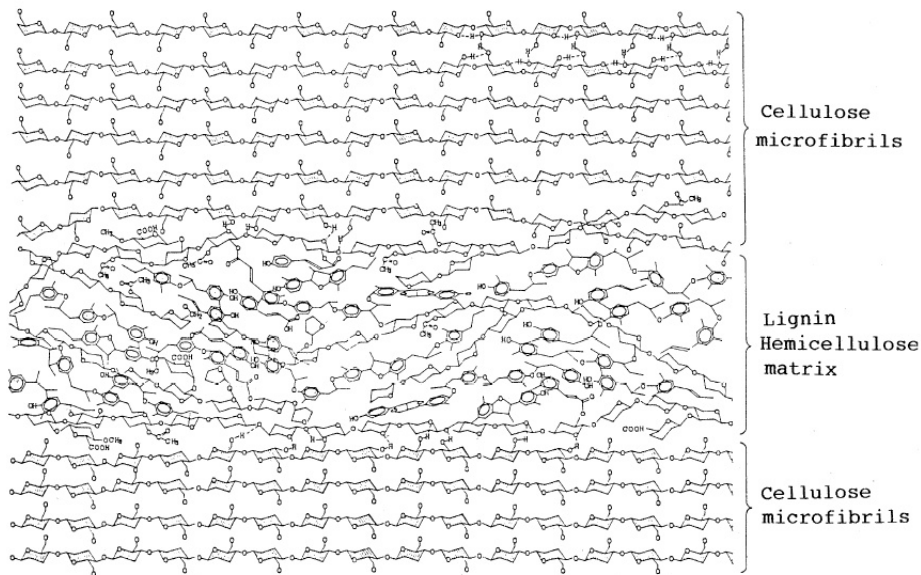


Abbildung 196. Modell der Sekundärwand 2. Originalillustration aus Higuchi (1998), dort wiederum aus Terashima et al. (1993).

jedem kondensierten Molekül eine identische zusätzliche Wechselwirkungsenergie zuschreibt, welche seiner veränderten Bindungsenergie in der Lösung entspricht. Geht man vom BET-Modell der Oberflächensorption aus, so verallgemeinert sich dieses dann zum Dent-Modell. Dieses Modell berücksichtigt, dass nicht nur die Energie der ersten sorbierten Wasserschichten einen Wert hat, welcher vom freien Wasser verschieden ist, sondern dass auch die Energie der nachfolgenden Schichten noch eine Bindungsenergie erfährt (Abschnitt 3.1.2.2). Die Gleichung nach Dent ist identisch mit der Sorptionsisotherme des Hailwood-Horrobin-Modells (Hailwood & Horrobin, 1946), welche ebenfalls die Lösungskondensation beschreibt (Time, 1998, S.17f). In diesem Modell wird von einem Dreikomponentensystem ausgegangen: Trockenes Holz, hydratisiertes Holz und gelöstes Wasser. Zwischen den Komponenten finden Reaktionen mit entsprechenden Reaktionsraten statt. Time hebt schliesslich noch hervor (S.17), dass noch eine grosse Zahl von weiteren Sorptionsmodellen zur einer ähnlichen mathematischen Beschreibung für die Sorptionsisotherme führen.

Unter der zusätzlichen Bindungsenergie kann man sich schliesslich auch (grob) die Energie einer beginnenden Kapillarkondensation vorstellen. Dann kann man das Hailwood-Horrobin bzw. das Dent-Modell dazu verwenden, die Oberflächensorption mit beginnender Kapillarkondensation zu beschreiben und die oben angegebene Sorptionsgleichung wird für den ganzen hygroroskopischen Feuchtebereich anwendbar.

An möglichen Ursachen für die im Holz auftretende Hysterisis betrachtet Time (1998, S.28f.) die folgenden Modelle:

- Hysterisis aufgrund von Kapillarkondensation: Kontaktwinkelhysterisis, Tintenflaschenporen, beidseits offene Poren
- „Sorption-Site-Availability-Theorie“ (Verfügbarkeit von Sorptionsplätzen bzw. Hydroxylgruppen): Bei der Desorption / Trocknung ausgehend vom feuchten Zustand werden einige Hydroxylgruppen von dem daran angelagerten Wasser befreit. Das Holz schrumpft, die Fasern rücken näher zueinander. Dann verbinden sich die Hydroxylgruppen untereinander. Beim Wiederbefeuchten werden diese Verbindungen erst verzögert wieder aufgebrochen und das Wasser dringt nur verzögert wieder in diese Bereiche ein

Venkatesvaran (1970, S.623) stellt in seinem Review fest, dass es „keine generell akzeptierte Erklärung für die Sorptionshysteresis [bei Holz] gibt“. Er führt die gleichen Mechanismen an (Kapillarkondensation, Verfügbarkeit von Hydroxylgruppen); zusätzlich führt er u.a. an:

- Hysteresis aufgrund von Quellen und Schwinden der Hemizellulosebereiche; bei der Adsorption müssen in der quellenden Lignin-Hemizellulose-Matrix Bindungen zwischen den Hemizellulosemolekülen aufgebrochen werden. Auch hier entstehen Hydroxylgruppen und Sorptionsplätze mit starker Bindungsenergie; ist dort einmal Wasser eingelagert, wird es bei der Desorption nur verzögert wieder abgegeben.

#### A.1.12. Flüssiger Feuchtetransport unter isotherm-isobaren Bedingungen

In diesem Anhang soll gezeigt werden, wie Porenwechselwirkungsenergie und Kondensationspotential auch in der Transporttheorie verwendet werden können. Der Gradient des chemischen Potentials kann auf sehr einfache Weise als treibende Kraft des Feuchtetransportes in der Kondensatphase rein thermodynamisch hergeleitet werden.

Für den isotherm - isobaren Transport ( $T = \text{const}$ ,  $p_g = \text{const}$ ) kann man anstelle des Entropiemaximierungsprinzips ein Minimierungsprinzip für das thermodynamische Potential des Kondensatsystems verwenden:

$$\sigma^{\Phi_{TD}} \leq 0 \quad (\text{A.710})$$

Man betrachte den Transport kondensierten Wassers  $j^{M_{wl}}$  zwischen zwei identischen Kompartimenten 1 und 2, beide mit Volumen  $V_{REV}$ , wie in Abbildung 197 dargestellt.

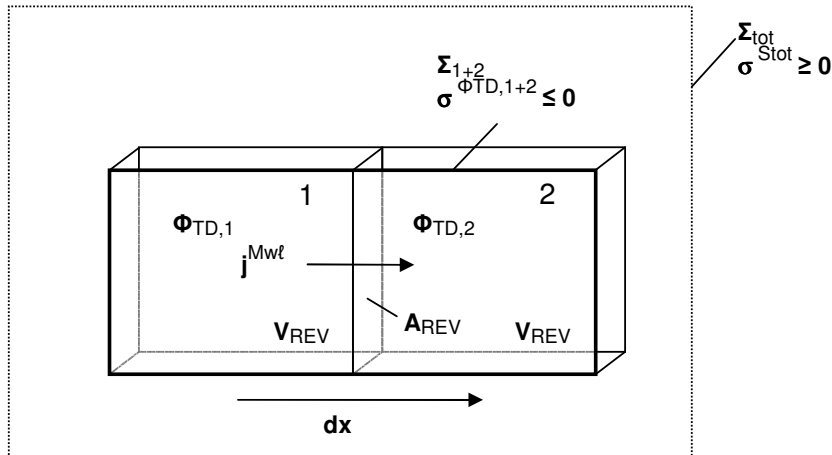


Abbildung 197. Thermodynamisches System zur Berechnung der treibenden Kraft des flüssigen Wassertransportes

Die Änderung des thermodynamischen Potentials lässt sich wie folgt berechnen:

$$\begin{aligned} \sigma^{\Phi_{TD}} &= \frac{d\Phi_{TD,1} + d\Phi_{TD,2}}{V_{REV} \cdot dt} \\ &= \frac{1}{A_{REV} \cdot dx} \cdot \left( \frac{d\Phi_{TD}}{dM_{wl,2}} - \frac{d\Phi_{TD}}{dM_{wl,1}} \right) \cdot \frac{dM_{wl,2}}{dt} \\ &= \frac{1}{dx} \cdot \left( \frac{d\Phi_{TD}}{dM_{wl,2}} - \frac{d\Phi_{TD}}{dM_{wl,1}} \right) \cdot j^{M_{wl}} \end{aligned} \quad (\text{A.711})$$

Um die Ableitung des thermodynamischen Potentials zu berechnen, kann man die Definition aus Abschnitt 2.3.3 verwenden:

$$\begin{aligned}\Phi_{TD,\ell} &= \mu_{m\ell} N_m + (\mu_{w\ell} - \mu_{wg}) N_{w\ell} \\ \frac{d\Phi_{TD,\ell}}{dM_{w\ell}} &= \frac{1}{M_{mol,w}} \cdot (\mu_{w\ell} - \mu_{wg})\end{aligned}\quad (A.712)$$

Bei konstanter Temperatur  $T$ , Druck  $p_g$  und Dampfdruck  $p_{wg}$  ist  $\mu_{wg}$  konstant und man erhält schliesslich

$$\sigma^{\Phi_{TD}} = \frac{1}{M_{mol,w}} \cdot \frac{d\mu_{w\ell}}{dx} \cdot j^{M_{w\ell}} \quad (A.713)$$

Treibende Kraft ist also der Gradient des chemischen Potentials der Kondensatphase  $\mu_{w\ell}$ . Dieses kann man sich nach den Betrachtungen zu intensiven Zustandsgrössen (Abschnitt 2.2.2.4) wie folgt definiert denken:

$$\mu_{w\ell} = \frac{\partial U(N_m, S, V_{\ell+g}, N_{w\ell}, N_{wg}, N_{ag})}{\partial N_{w\ell}} \quad (A.714)$$

Die Energie enthält sowohl die freie Energie, wie auch die Porenwechselwirkungsenergie

$$U = U_{free} + \Delta U_{pores,w\ell}(V_\ell) \quad (A.715)$$

somit ist das chemische Potential gegeben durch

$$\begin{aligned}\mu_{w\ell} &= \mu_{free,w\ell} + \frac{d\Delta U_{pores,w\ell}}{dV_\ell} \cdot \frac{\partial V_\ell}{\partial N_{w\ell}} \\ &= \mu_{free,w\ell} + p_c \cdot \frac{M_{mol,w}}{\rho_{w\ell}}\end{aligned}\quad (A.716)$$

Bei konstanter Temperatur und inkompressibler Flüssigkeit ändert sich das chemische Potential der freien Flüssigkeit  $\mu_{free,w\ell}$  nicht. Die thermodynamische treibende Kraft  $F_{TD}$  ergibt sich also schliesslich wie folgt:

$$\begin{aligned}F_{TD} &= -\frac{1}{M_{mol,w}} \cdot \frac{d\mu_{w\ell}}{dx} \\ &= -\frac{1}{M_{mol,w}} \cdot \frac{d}{dx} \left( \mu_{free,w\ell} + p_c \cdot \frac{M_{mol,w}}{\rho_{w\ell}} \right) \\ &= -\frac{1}{\rho_{w\ell}} \cdot \frac{dp_c}{dx}\end{aligned}\quad (A.717)$$

Damit ist als treibende Kraft des Flüssigtransportes bei konstanter Temperatur der Gradient des Kapillardrucks  $p_c$  hergeleitet.



## A.2. Details zum Experiment

### A.2.1. Makroaufnahmen der untersuchten Proben

Nachfolgend sind in Ergänzung zu Abschnitt 4.1 Detailaufnahmen von allen untersuchten Materialien gezeigt. Für die Feuchtespeicherung ist v.a. die Porosität interessant. Gemäss der Einteilung von Abschnitt 3.1.1 kann man auf den Bildern im Prinzip Grobporen  $> 2\text{ mm}$  sowie Makrokapillaren ( $50\text{ }\mu\text{m} < d_{\text{pore}} < 2\text{ mm}$ ) sehen. Keines der untersuchten Materialien hat Grobporen. Der Porenbeton hat Kugelporen mit einem Durchmesser bis  $1\text{ mm}$ . Deutlich sichtbare Poren mit Durchmesser  $0.2\text{ mm}$  hat noch das Eichenholz mit seinen Gefässen (Tracheen). Bei den anderen Materialien sind also nur kleinere Makrokapillaren sowie noch kleinere Poren vorhanden. In den sichtbaren Poren wird im hygroskopischen Bereich  $< 92\% \text{ RH}$  noch keine Feuchte gespeichert.

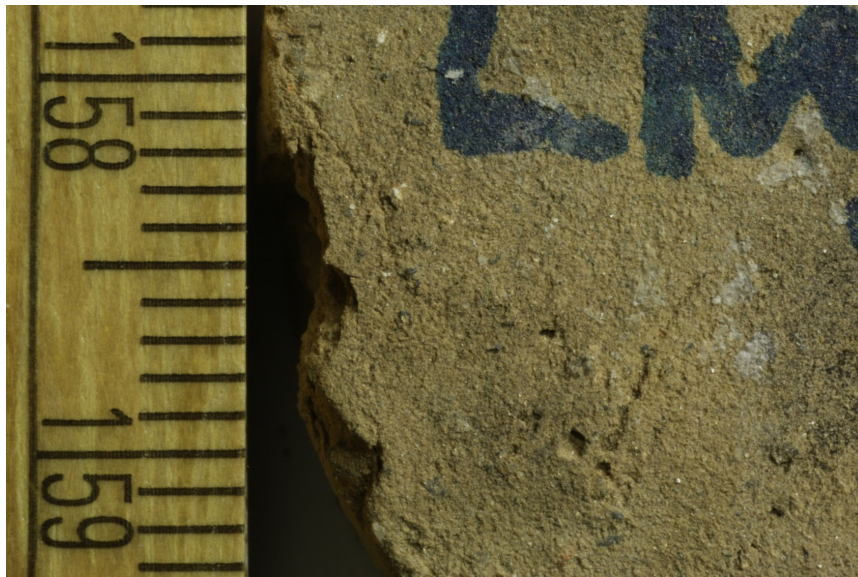


Abbildung 198. Makrofoto von Lehmputz

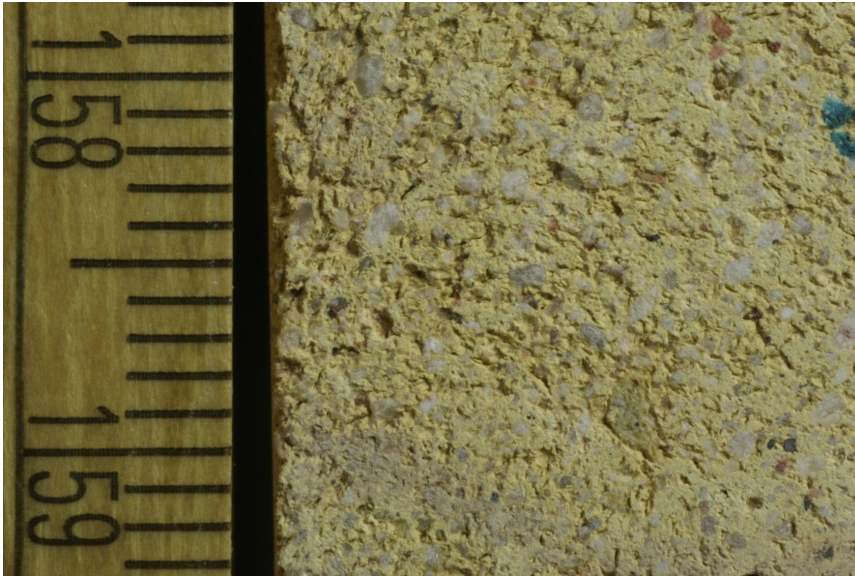


Abbildung 199. Makrofoto von Ziegel Joens



Abbildung 200. Makrofoto von Ziegel Wienerberger



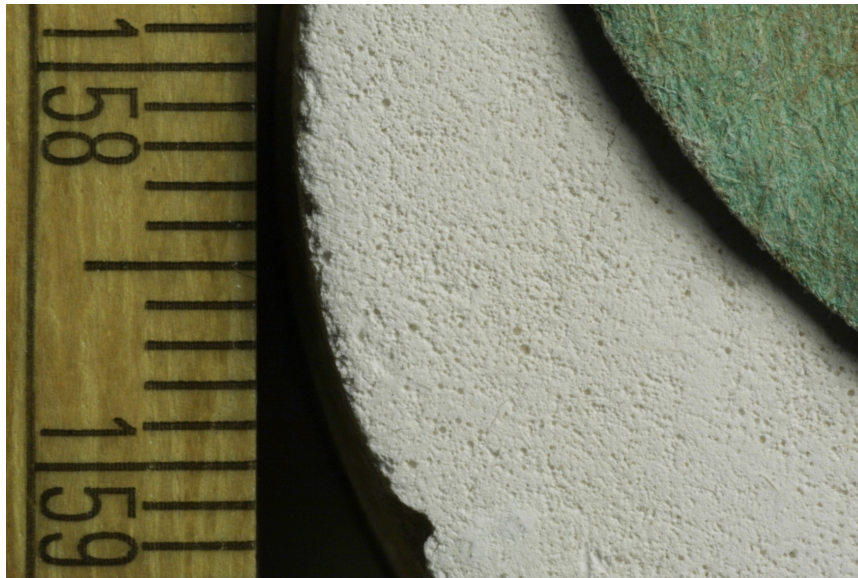


Abbildung 201. Makrofoto von Gipskarton (Oben rechts: Kartonabdeckung)

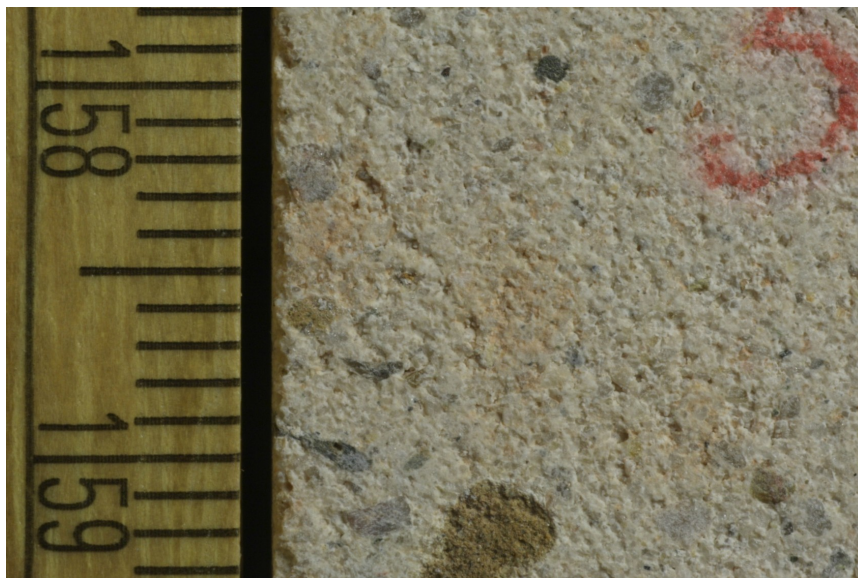


Abbildung 202. Makrofoto von Kalksandstein

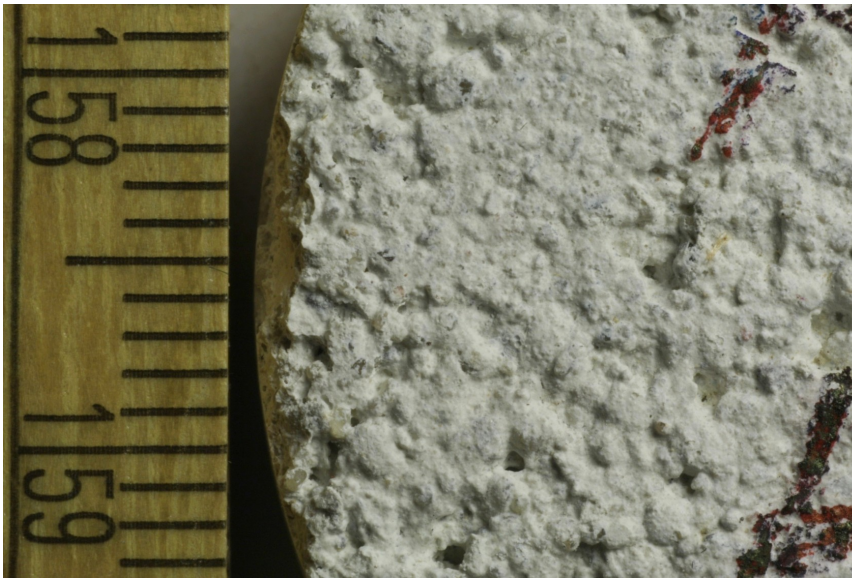


Abbildung 203. Makrofoto von Klimaputz

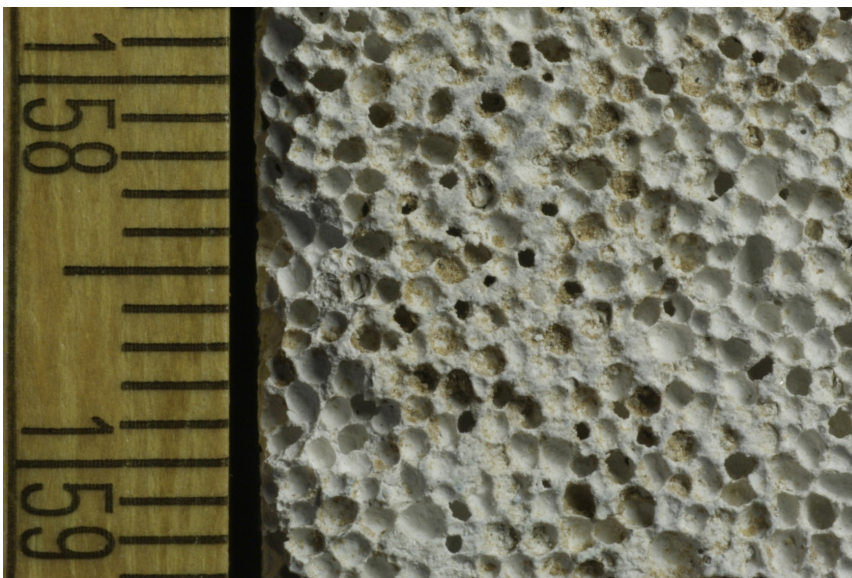


Abbildung 204. Makrofoto von Porenbeton





Abbildung 205. Makrofoto von der Kalziumsilikatplatte

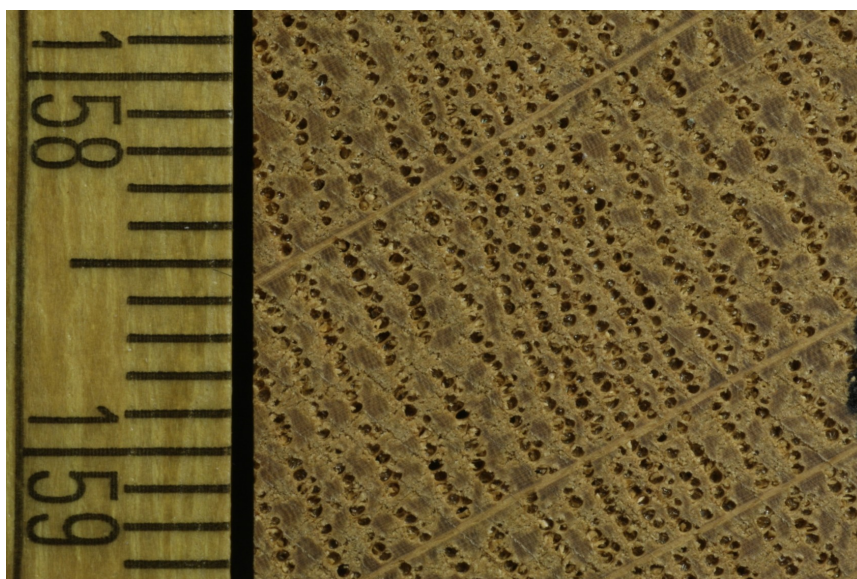


Abbildung 206. Makrofoto von Eichenholz (Transversalschnitt)

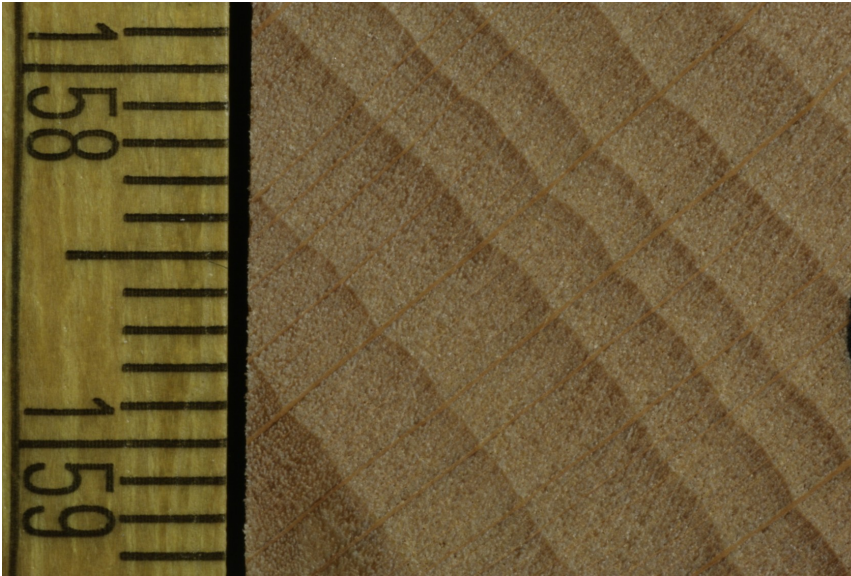


Abbildung 207. Makrofoto von Buchenholz (Transversalschnitt)

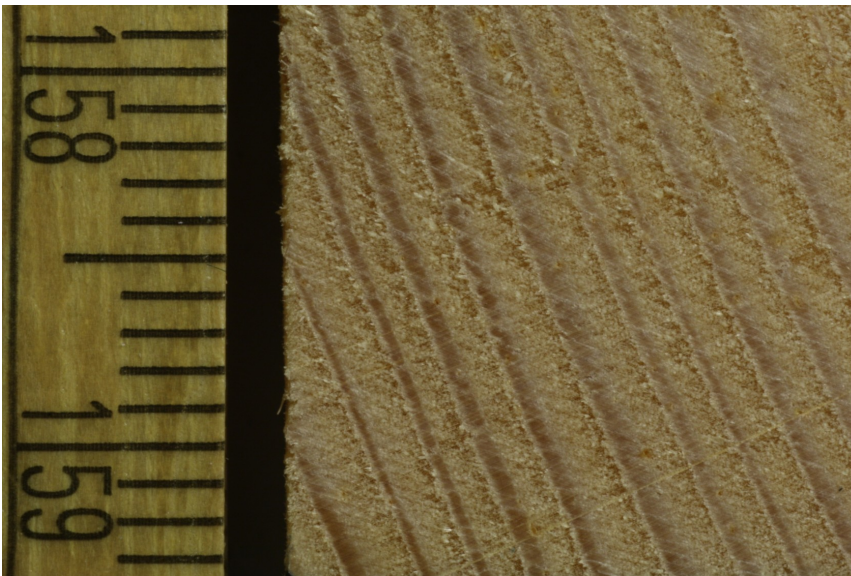


Abbildung 208. Makrofoto von Fichtenholz (Transversalschnitt)

### A.2.2. Klimaverläufe in den Kammern und Glove-Boxen während der Messung

Die Klimabedingungen in den Kammern und den Glove-Boxen wurden kontinuierlich in 20-minütigen Abständen mit Temperatur - Feuchtemessern vom Typ ECOLOG-TH1 (Firma ELPRO, Buchs, St.Gallen, Schweiz) aufgezeichnet.

Der Klimaverlauf in der trockenen Glove-Box ist in Abbildung 209 gezeigt.

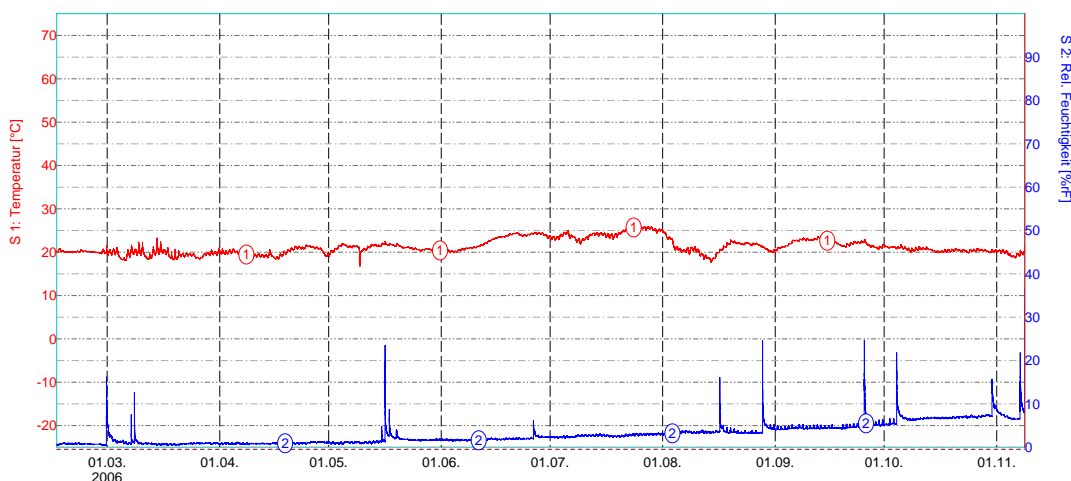


Abbildung 209. Klimaverlauf in der 0% RH-Glove-Box, in welcher die Proben nach der Ofentrocknung gelagert wurden.

Die Trockenmassen der Proben am Beginn der Messreihen wurden Mitte September 2006 bestimmt; die Trockenmasse der Proben für das Langzeitexperiment Ende November 2006. Zu diesem Zeitpunkt war die relative Feuchte in der Box aufgrund der Erschöpfung des Trockenmittels bereits auf einen Wert von 5% RH angewachsen, danach wurde das Trockenmittel ersetzt. Die deutlich sichtbaren Feuchtespitzen ergaben sich bei dem kurzzeitigen Öffnen der Kammer für die Messungen oder zum Einlagern und Entnehmen der Proben.

In dem Klimaraum mit dem Sollwert von 35% RH kam es zu deutlichen Schwankungen der relativen Feuchte zwischen 35% und 45% RH. In dem 50% RH-Raum und in dem 80% RH-Raum waren die Abweichungen der Luftfeuchte während der Messung nur klein. Die Temperatur war in allen betrachteten Fällen stabil. Die Diagramme 210 - 212 zeigen die Klimaverläufe in den Räumen.

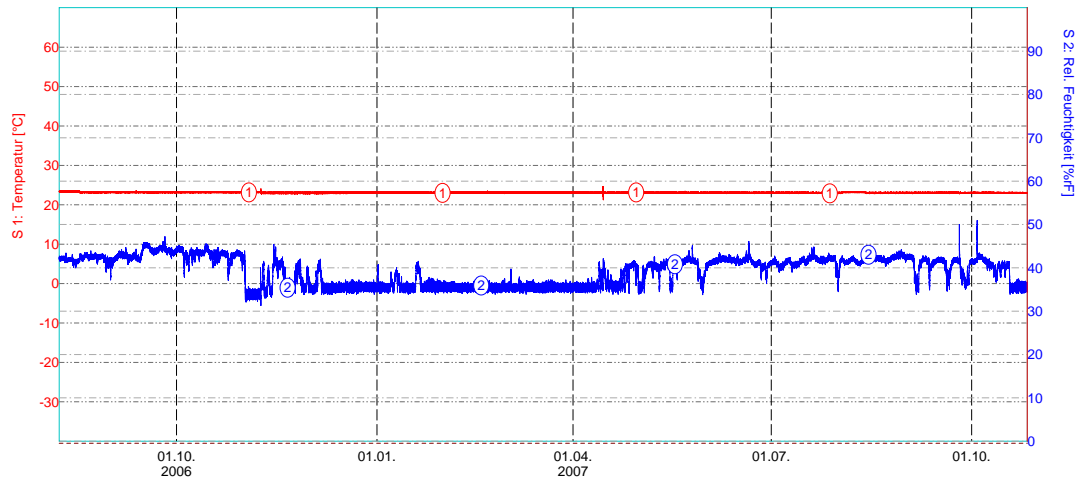


Abbildung 210. Klimaverlauf im 35% RH - Raum. Die relative Feuchte ist instabil und schwankt zwischen 35% und 45% RH. Die Temperatur ist sehr stabil.

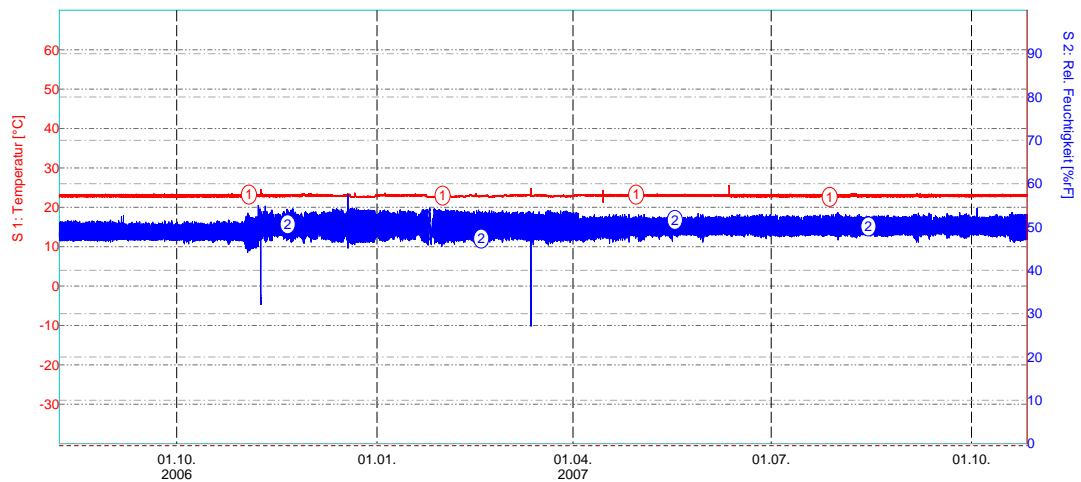


Abbildung 211. Klimaverlauf im 50% RH - Raum. Die relative Feuchte ist stabil, hat jedoch eine deutliche Schwankungsbreite. Die Temperatur ist sehr stabil.



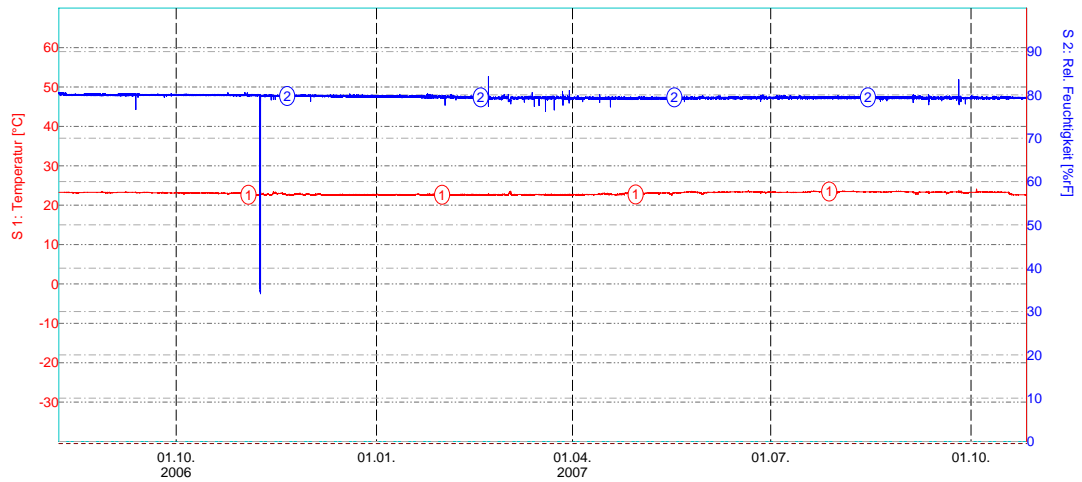


Abbildung 212. Klimaverlauf im 80% RH - Raum. Relative Feuchte und Temperatur sind gleichermassen sehr stabil.

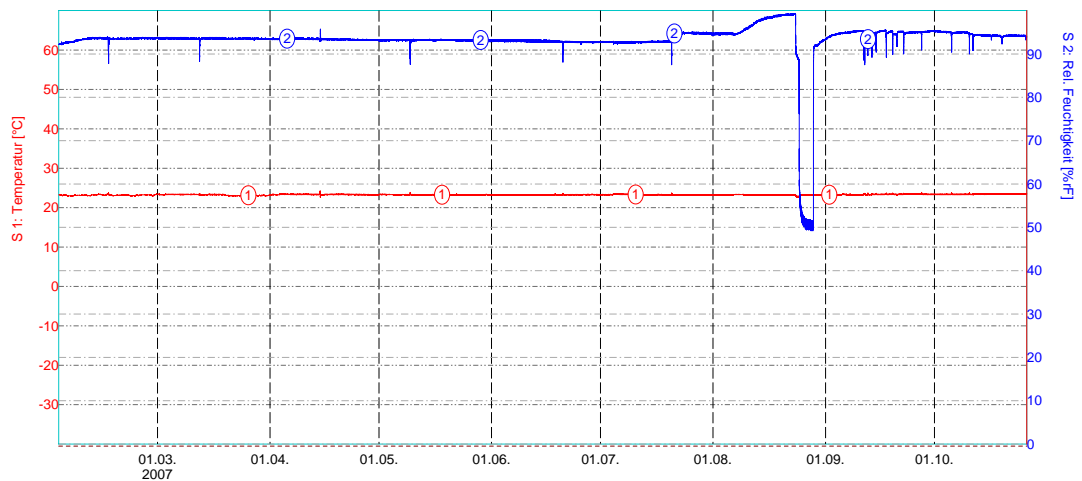


Abbildung 213. Klimaverlauf in der 93% RH Glove-Box während des Messzeitraums. Zum Verlauf der relativen Feuchte siehe Text

In dem 50% - Raum war die grössere Schwankung der relativen Feuchte gegenüber dem 80% - Raum vermutlich darauf zurückzuführen, dass dieser Raum sehr oft betreten wurde und die relative Feuchte durch das Öffnen der Türen beeinflusst wurde.

Als letztes soll schliesslich noch der Klimaverlauf in der hochfeuchten Glove-Box dargestellt werden. Siehe hierzu die Abbildung 213. Die Messungen in der hochfeuchten Box begannen am 27. November 2006. Der abgebildete Zeitraum beginnt einige Zeit danach im Februar 2007. Man sieht, dass bis Anfang August die relative Feuchte in der Box durch die Ammoniumdihydrogenphosphatlösung recht stabil auf einen Wert von 92-93% RH eingestellt wurde. Die in regelmässigen monatlichen Abständen auftretenden Feuchtespitzen entsprechen den Intervallen der Langzeitmessungen: Durch das Öffnen der Kammer sinkt die relative Feuchte kurzzeitig auf etwas unter 90% RH ab. Anfang August 2008 sollte das aus der Salzlösung verdunstete Wasser kompensiert werden. Dazu wurde etwas destilliertes Wasser nachgefüllt. Offensichtlich war jedoch danach die Lösung nicht mehr gesättigt und die relative Feuchte stieg stark an. Da dieser Anstieg die weitere Langzeitmessung verfälscht hätte, wurde diese daraufhin beendet. Die Schalen mit der Lösung wurden aus der Box entnommen (Absinken der Relativen Feuchte in der Box auf die Umgebungsfeuchte von 50%.) Danach wurden sie frei im Raum aufgestellt, damit das Wasser verdunstete und die Lösung sich wieder aufkonzentrierte. Schliesslich wurden die Schalen wieder in die Kammer gestellt und das im vorangegangenen Abschnitt 4.1.2.5 dargestellte zweite Experiment mit der Charge 1 wurde durchgeführt. Man sieht viele Feuchtespitzen in Folge der häufigeren Messintervalle. Der Gleichgewichtswert der relativen Feuchte stellte sich diesmal auf einen etwas höheren Wert von 94.5% RH ein und war auch nicht mehr ganz so stabil.

### A.2.3. Feuchtespeicherkapazitäten der Domänengruppen

In diesem Anhang soll gezeigt werden, wie aus einem Satz gemessener Sorptionskurven (Adsorption, Desorption, primäre Desorptionen) die Feuchtespeicherkapazitäten  $\Delta m_{wl,sat,ij}$  bestimmt werden können. Das Verfahren wurde Peralta (1995a/b) entnommen.

Zunächst werden die Diagonalelemente wie folgt ermittelt: Erhöht man z.B. entlang der Adsorptionskurve die Luftfeuchte von 50% auf 80% RH, kurz ( $50 \rightarrow 80$ ), so enthält die dabei auftretende Feuchteänderung  $\Delta m_{wl}$  die gesamte Feuchte, welche in den Domänen enthalten sind, die sich in diesem Luftfeuchteintervall füllen. Wenn man danach entlang der primären Desorption ab 80% das Intervall ( $80 \rightarrow 50$ ) herunterfährt, dann entleert sich genau derjenige Teil, der zuvor gefüllten Domänen mit diesem Desorptionsintervall. Somit ist der Feuchtegehalt  $\Delta m_{wl,sat}(50 \rightarrow 80, 80 \rightarrow 50)$  durch die Differenz der Feuchtegehalte  $m_{wl}(80\%) - m_{wl}(50\%)$  auf der primären Desorptionsisotherme ab 80% gegeben. Die Grafik 214 zeigt die entsprechende Berechnung in der Tabellenkalkulation. Die übrigen Diagonalelemente werden analog ausgerechnet. Für die Nichtdiagonalelemente stellt man die folgende Überlegung an: Man interessiert sich beispielsweise für diejenige Domänengruppe, welche sich wie zuvor im Intervall ( $50 \rightarrow 80$ ) befüllt und sich aufgrund von Hysterese erst im niedrigeren Intervall ( $50 \rightarrow 35$ ) wieder entleert. Betrachtet man wiederum die primäre Desorptionskurve ab 80%, diesmal im Desorptionsintervall ( $50 \rightarrow 35$ ), so erhält man alle Domänengruppen, welche sich im Intervall ( $0 \rightarrow 80$ ) füllen. Darin ist die gesuchte Domänengruppe enthalten, jedoch sind auch diejenigen Domänengruppen enthalten, welche sich bereits bei niedrigerer Feuchte im Intervall ( $0 \rightarrow 50$ ) gefüllt haben. Diese letzteren kann man ausrechnen, indem über die Feuchteänderung der primären Desorptionskurve ab 50% im Desorptionsintervall ( $50 \rightarrow 35$ ).

Die Änderung der primären Desorption ab 50% im Intervall ( $50 \rightarrow 35$ ) muss also von der Änderung der primären Desorption ab 80% im selben Intervall abgezogen werden. Schliesslich erhält man die Berechnungsformel für die Nichtdiagonalelemente, wie sie in der Tabellenkalkulation Abbildung 215 dargestellt ist. Wiederum werden die übrigen Nichtdiagonalelemente in analoger Weise ausgerechnet: Man nimmt die beiden primären Desorptionskurven, welche dem gesuchten Adsorptionsfeuchteintervall entsprechen, z.B. ( $50 \rightarrow 80$ ) und zieht deren Steigungen im gesuchten Desorptionsintervall, z.B. ( $50 \rightarrow 35$ ) voneinander ab.



	W	X	Y	Z	AA	AB	AC	AD	AE
1		Independent domain model processing							
4									
5		<b>Independent Domains: Peralta Summary</b>							
6		Boundary	Ads	Des	Desorption scanning				
7		condition	boundary	Boundary	80%	50%	30%	0%	
8		RH [%]	mwl [ kg(liquid) / kg(dry) ]						
9		0-60°C	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	
10		0	0.000000	0.000360	0.000080	0.000095	0.000000	0.000000	
11		35	0.000714	0.000824	0.000810	0.000830	0.000714		
12		50	0.000795	0.000887	0.000928	0.000907			
13		80	0.000929	0.000968	0.001057				
14		92	0.001058	0.001058					
15									
16		<b>Domain Capacities</b>							
17		Δmwl	ψ 1->2						
18			0-60°C->0	0->35	35->50	50->80	80->92		
19		ψ 2->1	92->80					0.000090	
20			80->50			= AA13-AA12			
21			50->35		0.000077	0.000041	-0.000055		
22			35->0		0.000714	0.000021	-0.000005	-0.000265	
23			0->0-60°C	0.000000	0.000000	0.000095	-0.000015	0.000279	
24					Overall sum			0.001058	

Abbildung 214. Berechnung der Diagonalwerte der Feuchtespeicherkapazitäten der Domänen-gruppen in der Tabellenkalkulation (Excel)

#### A.2.4. Sorptionskurven: Messergebnisse

Nachfolgend sind die Messergebnisse für die Sorptionskurven angegeben, und zwar

- Die gemessenen Sorptionskurven als Rohdaten
- Die Feuchtespeicherkapazitäten der Domänengruppen nach dem Modell der unabhängigen elementaren Domänen
- Die durch das Modell der unabhängigen elementaren Domänen bestimmten und korrigierten Sorptionskurven.

Genauere Ausführungen zu den Tabellen finden sich im Haupttext, Abschnitt 4.2.4. Die Abweichungen des Materials vom Verhalten der unabhängigen elementaren Domänen sind in Abschnitt 4.2.4.3 angegeben. Die Trockenrohdichten der untersuchten Materialien (zur Umrechnung der massenbezogenen in gravimetrische bzw. volumetrische Feuchtegehalte) sind in Abschnitt 4.2.1 angegeben. Bei den Rohdaten sind einige Feuchtegehalte logisch ergänzt (siehe Haupttext), die faktisch gemessenen Werte sind hervorgehoben.

	W	X	Y	Z	AA	AB	AC	AD	AE	AF
1		Independent domain model processing								
4										
5		<b>Independent Domains: Peralta Summary</b>								
6		Boundary	Ads	Des	Desorption scanning					
7		condition	boundary	Boundary	80%	50%	30%	0%		
8		RH [%]	mwl [ kg(liquid) / kg(dry) ]							
9		0+60°C	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000		
10		0	0.000000	0.000360	0.000080	0.000095	0.000000	0.000000		
11		35	0.000714	0.000824	0.000810	0.000830	0.000714			
12		50	0.000795	0.000887	0.000928	0.000907				
13		80	0.000929	0.000968	0.001057					
14		92	0.001058	0.001058						
15										
16		<b>Domain Capacities</b>								
17		$\Delta mwl$		$\psi 1 \rightarrow 2$						
18				0+60°C → 0	0 → 35	35 → 50	50 → 80	80 → 92		
19		$\psi 2 \rightarrow 1$	92 → 80						0.000090	
20			80 → 50				0.000129	-0.000048		
21			50 → 35				=(AA12-AA11)-(AB12-AB11)			
22			35 → 0		0.000714	0.000021	-0.000005	-0.000265		
23			0 → 0+60°C	0.000000	0.000000	0.000095	-0.000015	0.000279		
24					Overall sum			0.001058		
25					Overall without state 0+60°C			0.000968		

Abbildung 215. Berechnung der Off-Diagonalwerte der Feuchtespeicherkapazitäten der Domänengruppen in der Tabellenkalkulation (Excel)

## A.2.4.1. Lehmörtel

Sorption: Experiment						
mwl	Adsorption	Desorption	prim. Desorption			
			80%	50%	30%	0%
RH [%]	mwl [ kg(liquid) / kg(dry) ]					
0+60 °C	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0	0.000000	0.000579	-0.000884	-0.001242	0.000000	0.000000
35	0.008761	0.009554	0.008651	0.008697	0.008761	
50	0.010953	0.012718	0.013178	0.010953		
80	0.019344	0.021420	0.019344			
92	0.029432	0.029432				

Domain Capacities: Negatives zero, Normalised					
$\Delta mwl, sat$		$\varphi 1 \rightarrow 2$			
		0->35	35->50	50->80	80->92
$\varphi 2 \rightarrow 1$	92->80				0.007414
	80->50			0.005706	0.002347
	50->35		0.002088	0.002102	0.000000
	35->0	0.008107	0.001091	0.000000	0.000000
Total					0.028852

Sorption: Independent Domains						
mwl		Desorption	Desorption	prim. Desorption		
		tion	Original	80%	50%	35%
RH [%]	pc[10 <sup>5</sup> Pa]					
1	-6.2E+03	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
35	-1.4E+03	0.009197	0.008975	0.009197	0.009197	0.008107
50	-9.4E+02	0.013387	0.012139	0.013387	0.011285	
80	-3.0E+02	0.021439	0.020840	0.019092		
92	-1.1E+02	0.028852	0.028852			

mwl		Adsorption	prim. Adsorption		
		tion	35%	50%	80%
RH [%]	pc[10 <sup>5</sup> Pa]	mwl [ kg(liquid) / kg(dry) ]			
1	-6.2E+03	0.000000			
35	-1.4E+03	0.008107	0.009197		
50	-9.4E+02	0.011285	0.011285	0.013387	
80	-3.0E+02	0.019092	0.019092	0.019092	0.021439
92	-1.1E+02	0.028852	0.028852	0.028852	0.028852

## A.2.4.2. Ziegel Jöns

Sorption: Experiment						
mwl	Adsorption	Desorption	prim. Desorption			
			80%	50%	30%	0%
RH [%]	mwl [ kg(liquid) / kg(dry) ]					
0+60°C	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0	0.000000	0.000360	-0.000047	-0.000017	0.000000	0.000000
35	0.000714	0.000824	0.000682	0.000717	0.000714	
50	0.000795	0.000887	0.000800	0.000795		
80	0.000929	0.000968	0.000929			
92	0.001058	0.001058				

Domain Capacities: Negatives zero, Normalised					
$\Delta mwl, sat$		$\phi 1 \rightarrow 2$			
		0->35	35->50	50->80	80->92
$\phi 2 \rightarrow 1$	92->80				0.000058
	80->50			0.000084	0.000000
	50->35		0.000050	0.000027	0.000000
	35->0	0.000465	0.000013	0.000000	0.000000
Total					0.000698

Sorption: Independent Domains						
mwl		Desorption	Desorption	prim. Desorption		
		tion	Original	80%	50%	35%
RH [%]	pc[10 <sup>5</sup> Pa]					
1	-6.2E+03	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
35	-1.4E+03	0.000478	0.000464	0.000478	0.000478	0.000465
50	-9.4E+02	0.000555	0.000527	0.000555	0.000529	
80	-3.0E+02	0.000639	0.000608	0.000639		
92	-1.1E+02	0.000698	0.000698			

mwl		Adsorption	prim. Adsorption		
		tion	35%	50%	80%
RH [%]	pc[10 <sup>5</sup> Pa]	mwl [ kg(liquid) / kg(dry) ]			
1	-6.2E+03	0.000000			
35	-1.4E+03	0.000465	0.000478		
50	-9.4E+02	0.000529	0.000529	0.000555	
80	-3.0E+02	0.000639	0.000639	0.000639	0.000639
92	-1.1E+02	0.000698	0.000698	0.000698	0.000698

## A.2.4.3. Ziegel Wienerberger

Sorption: Experiment						
mwI	Adsorp- tion	Desorp- tion	prim. Desorption			
			80%	50%	30%	0%
RH [%]	mwI [ kg(liquid) / kg(dry) ]					
0+60 °C	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0	0.000000	0.000527	0.000648	0.000204	0.000000	0.000000
35	0.000928	0.001323	0.001376	0.001004	0.000928	
50	0.001185	0.001851	0.001738	0.001185		
80	0.002172	0.002719	0.002172			
92	0.004031	0.004031				

Domain Capacities: Negatives zero, Normalised					
$\Delta mwl, sat$		$\phi 1 \rightarrow 2$			
		0->35	35->50	50->80	80->92
$\phi 2 \rightarrow 1$	92->80				0.001241
	80->50			0.000410	0.000411
	50->35		0.000172	0.000171	0.000157
	35->0	0.000878	0.000000	0.000000	0.000064
		Total			0.003504

Sorption: Independent Domains						
mwI		Desorp- tion	Desorption Original	prim. Desorption		
				80%	50%	35%
RH [%]	pc[10 <sup>5</sup> Pa]					
1	-6.2E+03	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
35	-1.4E+03	0.000942	0.000795	0.000878	0.000878	0.000878
50	-9.4E+02	0.001441	0.001324	0.001220	0.001049	
80	-3.0E+02	0.002263	0.002192	0.001630		
92	-1.1E+02	0.003504	0.003504			

mwI		Adsorp- tion	prim. Adsorption		
			35%	50%	80%
RH [%]	pc[10 <sup>5</sup> Pa]	mwI [ kg(liquid) / kg(dry) ]			
1	-6.2E+03	0.000000			
35	-1.4E+03	0.000878	0.000942		
50	-9.4E+02	0.001049	0.001113	0.001441	
80	-3.0E+02	0.001630	0.001694	0.001851	0.002263
92	-1.1E+02	0.003504	0.003504	0.003504	0.003504

## A.2.4.4. Kalksandstein

Sorption: Experiment						
mwI	Adsorption	Desorption	prim. Desorption			
			80%	50%	30%	0%
RH [%]	mwI [ kg(liquid) / kg(dry) ]					
0+60 °C	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0	0.000000	0.003714	0.001430	0.000324	0.000000	0.000000
35	0.005727	0.008715	0.006538	0.005873	0.005727	
50	0.006915	0.010025	0.008701	0.006915		
80	0.011314	0.014000	0.011314			
92	0.024025	0.024025				

Domain Capacities: Negatives zero, Normalised					
$\Delta mwI, sat$		$\phi 1 \rightarrow 2$			
		0->35	35->50	50->80	80->92
$\phi 2 \rightarrow 1$	92->80				0.009302
	80->50			0.002424	0.001263
	50->35		0.000966	0.001041	0.000000
	35->0	0.005314	0.000000	0.000000	0.000000
Total					0.020310

Sorption: Independent Domains						
mwI		Desorption	Desorption	prim. Desorption		
		tion	Original	80%	50%	35%
RH [%]	pc[10 <sup>5</sup> Pa]	mwI [ kg(liquid) / kg(dry) ]				
1	-6.2E+03	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
35	-1.4E+03	0.005314	0.005001	0.005314	0.005314	0.005314
50	-9.4E+02	0.007321	0.006311	0.007321	0.006280	
80	-3.0E+02	0.011008	0.010285	0.009745		
92	-1.1E+02	0.020310	0.020310			

mwI		Adsorption	prim. Adsorption		
		tion	35%	50%	80%
RH [%]	pc[10 <sup>5</sup> Pa]	mwI [ kg(liquid) / kg(dry) ]			
1	-6.2E+03	0.000000			
35	-1.4E+03	0.005314	0.005314		
50	-9.4E+02	0.006280	0.006280	0.007321	
80	-3.0E+02	0.009745	0.009745	0.009745	0.011008
92	-1.1E+02	0.020310	0.020310	0.020310	0.020310

## A.2.4.5. Porenbeton

Sorption: Experiment						
mwl	Adsorption	Desorption	prim. Desorption			
			80%	50%	30%	0%
RH [%]	mwl [ kg(liquid) / kg(dry) ]					
0+60 °C	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0	0.000000	0.012037	0.002938	0.000874	0.000000	0.000000
35	0.015365	0.021798	0.016598	0.015586	0.015365	
50	0.017088	0.024024	0.019401	0.017088		
80	0.022782	0.027569	0.022782			
92	0.036890	0.036890				

Domain Capacities: Negatives zero, Normalised					
$\Delta mwl, sat$		$\phi 1 \rightarrow 2$			
		0->35	35->50	50->80	80->92
$\phi 2 \rightarrow 1$	92->80				0.007464
	80->50			0.002708	0.000132
	50->35		0.001203	0.001042	0.000000
	35->0	0.012305	0.000000	0.000000	0.000000
Total					0.024853

Sorption: Independent Domains						
mwl		Desorption	Desorption	prim. Desorption		
			Original	80%	50%	35%
RH [%]	pc[10 <sup>5</sup> Pa]					
1	-6.2E+03	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
35	-1.4E+03	0.012305	0.009761	0.012305	0.012305	0.012305
50	-9.4E+02	0.014550	0.011987	0.014550	0.013508	
80	-3.0E+02	0.017389	0.015532	0.017257		
92	-1.1E+02	0.024853	0.024853			

mwl		Adsorption	prim. Adsorption		
			35%	50%	80%
RH [%]	pc[10 <sup>5</sup> Pa]	mwl [ kg(liquid) / kg(dry) ]			
1	-6.2E+03	0.000000			
35	-1.4E+03	0.012305	0.012305		
50	-9.4E+02	0.013508	0.013508	0.014550	
80	-3.0E+02	0.017257	0.017257	0.017257	0.017389
92	-1.1E+02	0.024853	0.024853	0.024853	0.024853



## A.2.4.6. Klimaputz

Sorption: Experiment						
mwl	Adsorption	Desorption	prim. Desorption			
			80%	50%	30%	0%
RH [%]	mwl [ kg(liquid) / kg(dry) ]					
0+60 °C	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0	0.000000	0.011148	0.005588	0.000460	0.000000	0.000000
35	0.006772	0.017257	0.012863	0.007862	0.006772	
50	0.009037	0.019719	0.015224	0.009037		
80	0.018683	0.025688	0.018683			
92	0.038136	0.038136				

Domain Capacities: Negatives zero, Normalised					
$\Delta mwl, sat$		$\phi 1 \rightarrow 2$			
		0->35	35->50	50->80	80->92
$\phi 2 \rightarrow 1$	92->80				0.011879
	80->50			0.003301	0.002395
	50->35		0.001121	0.001132	0.000096
	35->0	0.006463	0.000601	0.000000	0.000000
Total					0.026988

Sorption: Independent Domains						
mwl		Desorption	Desorption	prim. Desorption		
		tion	Original	80%	50%	35%
RH [%]	pc[10 <sup>5</sup> Pa]					
1	-6.2E+03	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
35	-1.4E+03	0.007064	0.006109	0.007064	0.007064	0.006463
50	-9.4E+02	0.009413	0.008571	0.009317	0.008185	
80	-3.0E+02	0.015109	0.014540	0.012618		
92	-1.1E+02	0.026988	0.026988			

mwl		Adsorption	prim. Adsorption			
		tion	35%	50%	80%	
RH [%]	pc[10 <sup>5</sup> Pa]	mwl [ kg(liquid) / kg(dry) ]				
1	-6.2E+03	0.000000				
35	-1.4E+03	0.006463	0.007064			
50	-9.4E+02	0.008185	0.008185	0.009413		
80	-3.0E+02	0.012618	0.012618	0.012713	0.015109	
92	-1.1E+02	0.026988	0.026988	0.026988	0.026988	



## A.2.4.8. Buchenholz

Sorption: Experiment						
mwl	Adsorption	Desorption	prim. Desorption			
			80%	50%	30%	0%
RH [%]	mwl [ kg(liquid) / kg(dry) ]					
0+60 °C	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0	0.000000	0.005808	0.001809	-0.007845	0.000000	0.000000
35	0.057729	0.079639	0.067600	0.061079	0.057729	
50	0.076117	0.099298	0.099540	0.076117		
80	0.140701	0.173047	0.140701			
92	0.227360	0.227360				

Domain Capacities: Negatives zero, Normalised					
$\Delta mwl, sat$		$\phi 1 \rightarrow 2$			
		0->35	35->50	50->80	80->92
$\phi 2 \rightarrow 1$	92->80				0.050780
	80->50			0.038483	0.030469
	50->35		0.014060	0.015803	0.000000
	35->0	0.053974	0.010466	0.000000	0.007518
		Total			0.221552

Sorption: Independent Domains						
mwl		Desorption	Desorption	prim. Desorption		
		tion	Original	80%	50%	35%
RH [%]	pc[10^5Pa]					
1	-6.2E+03	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
35	-1.4E+03	0.071958	0.073831	0.064440	0.064440	0.053974
50	-9.4E+02	0.101821	0.093491	0.094303	0.078500	
80	-3.0E+02	0.170772	0.167239	0.132786		
92	-1.1E+02	0.221552	0.221552			

mwl		Adsorption	prim. Adsorption		
		tion	35%	50%	80%
RH [%]	pc[10^5Pa]	mwl [ kg(liquid) / kg(dry) ]			
1	-6.2E+03	0.000000			
35	-1.4E+03	0.053974	0.071958		
50	-9.4E+02	0.078500	0.086018	0.101821	
80	-3.0E+02	0.132786	0.140304	0.140304	0.170772
92	-1.1E+02	0.221552	0.221552	0.221552	0.221552

## A.2.4.9. Fichtenholz

Sorption: Experiment						
mwl	Adsorption	Desorption	prim. Desorption			
			80%	50%	30%	0%
RH [%]	mwl [ kg(liquid) / kg(dry) ]					
0+60 °C	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0	0.000000	0.008397	0.002271	-0.009173	0.000000	0.000000
35	0.061673	0.085731	0.072910	0.065072	0.061673	
50	0.080133	0.105984	0.104459	0.080133		
80	0.143935	0.170706	0.143935			
92	0.216381	0.216381				

Domain Capacities: Negatives zero, Normalised					
$\Delta mwl, sat$		$\phi 1 \rightarrow 2$			
		0->35	35->50	50->80	80->92
$\phi 2 \rightarrow 1$	92->80				0.042621
	80->50			0.036836	0.023558
	50->35		0.014054	0.015385	0.000000
	35->0	0.057549	0.011731	0.000000	0.006248
Total					0.207984

Sorption: Independent Domains						
mwl		Desorption	Desorption	prim. Desorption		
		tion	Original	80%	50%	35%
RH [%]	$pc[10^5 Pa]$					
1	-6.2E+03	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
35	-1.4E+03	0.075529	0.077334	0.069280	0.069280	0.057549
50	-9.4E+02	0.104969	0.097587	0.098720	0.083335	
80	-3.0E+02	0.165363	0.162309	0.135556		
92	-1.1E+02	0.207984	0.207984			

mwl		Adsorption	prim. Adsorption		
		tion	35%	50%	80%
RH [%]	$pc[10^5 Pa]$	mwl [ kg(liquid) / kg(dry) ]			
1	-6.2E+03	0.000000			
35	-1.4E+03	0.057549	0.075529		
50	-9.4E+02	0.083335	0.089583	0.104969	
80	-3.0E+02	0.135556	0.141805	0.141805	0.165363
92	-1.1E+02	0.207984	0.207984	0.207984	0.207984

## A.2.4.10. Eichenholz

Sorption: Experiment						
mwl	Adsorption	Desorption	prim. Desorption			
			80%	50%	30%	0%
RH [%]	mwl [ kg(liquid) / kg(dry) ]					
0+60 °C	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0	0.000000	0.007694	0.002546	-0.009894	0.000000	0.000000
35	0.056324	0.083569	0.071656	0.060279	0.056324	
50	0.073249	0.103938	0.102145	0.073249		
80	0.135330	0.165472	0.135330			
92	0.205012	0.205012				

Domain Capacities: Negatives zero, Normalised					
$\Delta mwl, sat$		$\phi 1 \rightarrow 2$			
		0->35	35->50	50->80	80->92
$\phi 2 \rightarrow 1$	92->80				0.037419
	80->50			0.031405	0.026829
	50->35		0.012274	0.016580	0.000000
	35->0	0.053303	0.013106	0.000000	0.006402
Total					0.197318

Sorption: Independent Domains						
mwl		Desorption	Desorption	prim. Desorption		
		tion	Original	80%	50%	35%
RH [%]	pc[10 <sup>5</sup> Pa]					
1	-6.2E+03	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
35	-1.4E+03	0.072811	0.075875	0.066409	0.066409	0.053303
50	-9.4E+02	0.101665	0.096244	0.095263	0.078683	
80	-3.0E+02	0.159899	0.157778	0.126668		
92	-1.1E+02	0.197318	0.197318			

mwl		Adsorption	prim. Adsorption		
		tion	35%	50%	80%
RH [%]	pc[10 <sup>5</sup> Pa]	mwl [ kg(liquid) / kg(dry) ]			
1	-6.2E+03	0.000000			
35	-1.4E+03	0.053303	0.072811		
50	-9.4E+02	0.078683	0.085085	0.101665	
80	-3.0E+02	0.126668	0.133070	0.133070	0.159899
92	-1.1E+02	0.197318	0.197318	0.197318	0.197318

### A.2.5. Sorptionskurven: Literaturvergleich

In diesem Anhang werden die gemessenen Sorptionskurven der Materialien grafisch dargestellt und mit den Ergebnissen anderer Autoren verglichen.

#### A.2.5.1. Lehmputz

Die Abbildung 216 zeigt die gemessenen Sorptionskurven von Lehm zusammen mit einem Literaturvergleich.

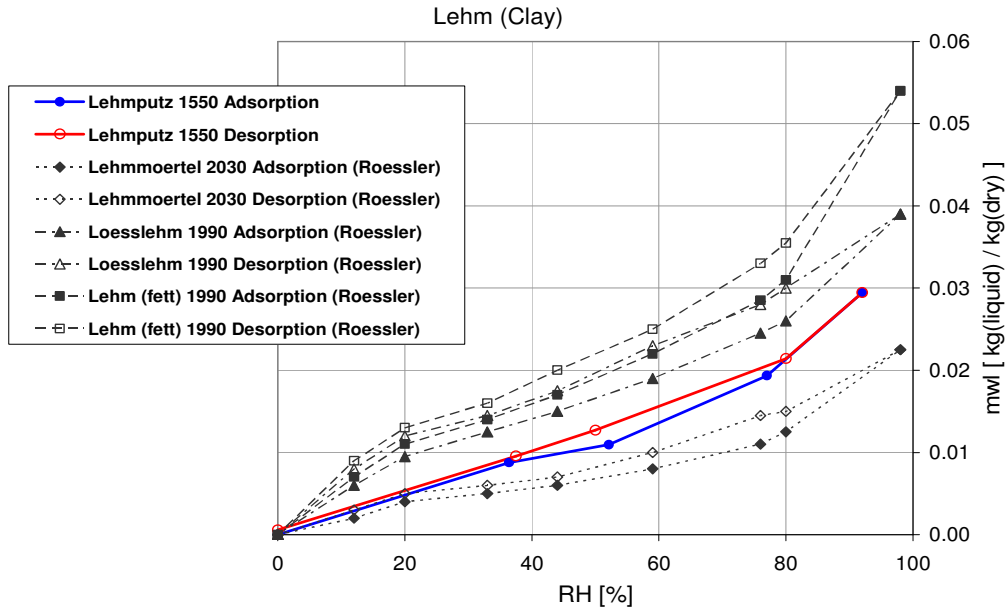


Abbildung 216. Hysteretische Sorptionsisothermen von Lehm. Eigene Kurven, sowie ein Vergleich zu Messungen von Lustig-Roessler (1992). Aufgetragen ist jeweils der massenbezogene Feuchtegehalt in kg/kg über der relativen Luftfeuchte in %.

Die Sorptionsisothermen unterschiedlicher Lehmarten wurden in der Dissertation von Lustig-Roessler (1992) gemessen. Dort werden die Lehme nach ihrem fein-, mittel- und grobkörnigen Partikelanteil nach DIN 4022 unterschieden, also nach ihrem Anteil von Ton ( $< 2 \mu\text{m}$ ), Schluff ( $2 \mu\text{m} - 63 \mu\text{m}$ ) und Sand ( $63 \mu\text{m} - 2 \text{mm}$ ). Der von Lustig-Roessler gemessene „Lehmmörtel“ hat einen hohen Sandanteil von 57%, der „Lösslehm“ hat einen hohen Schluffanteil von 75% und der „fette Lehm“ hat einen besonders hohen Tonanteil von 28%. Je höher der Tonanteil bzw. je kleiner der Sandanteil, desto grösser ist die Feuchteaufnahme.

Der hier gemessene, von R.Plagge (TU Dresden) zur Verfügung gestellte „Lehmputz“ lässt sich offensichtlich aufgrund seines Sorptionsverhaltens zwischen dem Lehmmörtel und dem Lösslehm von Lustig-Roessler einordnen. (Lehmputz bzw. Lehmmörtel für Bauzwecke sollte einen ausreichend hohen Sandanteil haben, damit er beim Trocknen nicht schwindet.)

In Abbildung 217 wird das hysteretische Sorptionsverhalten des Lehms vor und nach der Anwendung des Modells unabhängiger Domänen dargestellt.

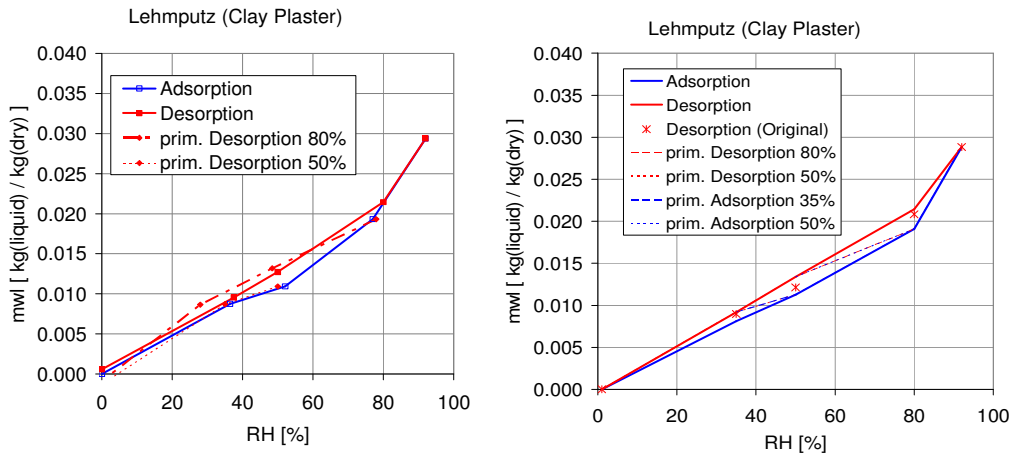


Abbildung 217. Sorptionskurven mit Zwischenkurven bei Lehmputz. Links: Gemessene Rohdaten. Rechts: Modell unabhängiger elementarer Domänen. Aufgetragen ist der massenbezogene Feuchtegehalt in kg/kg über der relativen Luftfeuchte in %.

#### A.2.5.2. Ziegelstein

Die Abbildung 218 zeigt einen vergleichenden Überblick (eigene Messungen und Literatur) von Sorptionsisothermen bei Ziegelstein.

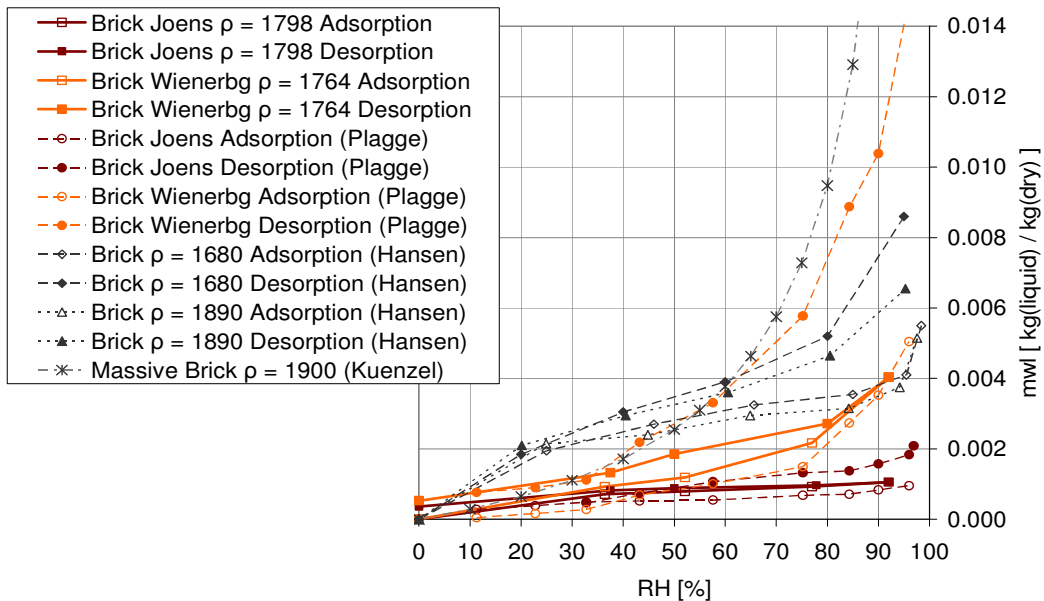


Abbildung 218. Sorptionsisothermen von Ziegel: Eigene Messung sowie Messungen am gleichen Material von R.Plagge (TU Dresden). Zum weiteren Vergleich Sorptionsisothermen von Kielsgaard-Hansen (1986), sowie von Kuenzel (2005). Aufgetragen ist jeweils der massenbezogene Feuchtegehalt in kg/kg über der relativen Luftfeuchte in %.

Man sieht, dass je nach Art des Ziegels die Feuchtegehalte um einen Faktor 5 variieren.<sup>174</sup>

Wird jeweils der gleiche Ziegel gemessen - wie dies bei hier durchgeführten Messung und der Messung von Plagge der Fall war - führt das zu einer befriedigenden Übereinstimmung der Messwerte. Dies betrifft die Adsorptionskurven. Bei den Desorptionskurven gibt es hingegen deutliche Unterschiede: Die hier durchgeführte Desorption, beginnend bei 92% RH, liegt noch relativ dicht bei der Adsorption. Die Desorption nach Plagge, beginnend beim wassergesättigten Zustand (100% RH), liegt hingegen weit oberhalb von der Adsorption. Dieser Unterschied ist also auf überhygroskopische Hysteresis zurückzuführen.

Die Abbildung 219 zeigt die im Rahmen dieser Promotion gemessenen Sorptionskurvensysteme als Rohdaten. Die Sorptionskurven sind bei 0% RH weit geöffnet. Ein Grossteil der Hysteresis ist also durch die Trocknung verursacht.

Bei Ziegel Jöns zeigt sich im Feuchteintervall 30 %  $\rightarrow$  0 % RH ein ausgeprägter irregulärer Effekt (vgl. Abschnitt 4.2.4.1): Die primäre Desorption ab 80% RH trocknet schneller als die Hauptdesorption ab 92% RH.

Nach Anwendung des Modells der unabhängigen Domänen erhält man die in Abbildung 220 gezeigten geschlossenen Sorptionsschleifen. Beim Ziegel Jöns verschwindet weitgehend die Hysteresis, der Ziegel Wienerberger behält eine ausgeprägtere Hysteresis und die Zwischenkurven sind deutlich zu sehen.

---

174 Z.B. ergibt sich nach dem Diagramm für die Adsorption bei den beiden Ziegeln von Hansen (1986) bei 95% RH ein Feuchtegehalt von ca. 0.005 kg/kg. Für den Ziegel Jöns ergibt sich ein Feuchtegehalt von 0.001 kg/kg, also Faktor 5 weniger.



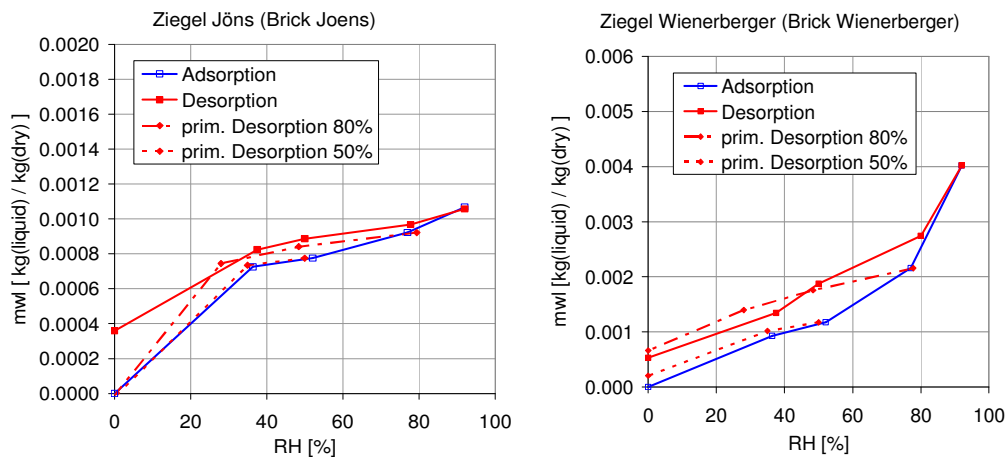


Abbildung 219. Gemessene Sorptionskurven für Ziegel Jöns und Ziegel Wienerberger. Aufgetragen ist jeweils der massebezogene Feuchtegehalt in kg/kg über der relativen Luftfeuchte in %.



Abbildung 220. Sorptionskurven für Ziegel Jöns (links) und Ziegel Wienerberger (rechts) nach dem Modell unabhängiger Domänen. Aufgetragen ist jeweils der massebezogene Feuchtegehalt in kg/kg über der relativen Luftfeuchte in %.

## A.2.5.3. Gipskarton

Die Darstellung Abbildung 221 zeigt die Messungen der Sorptionsisotherme von Gipskarton, vor und nach Anwendung des Modells der unabhängigen Domänen.

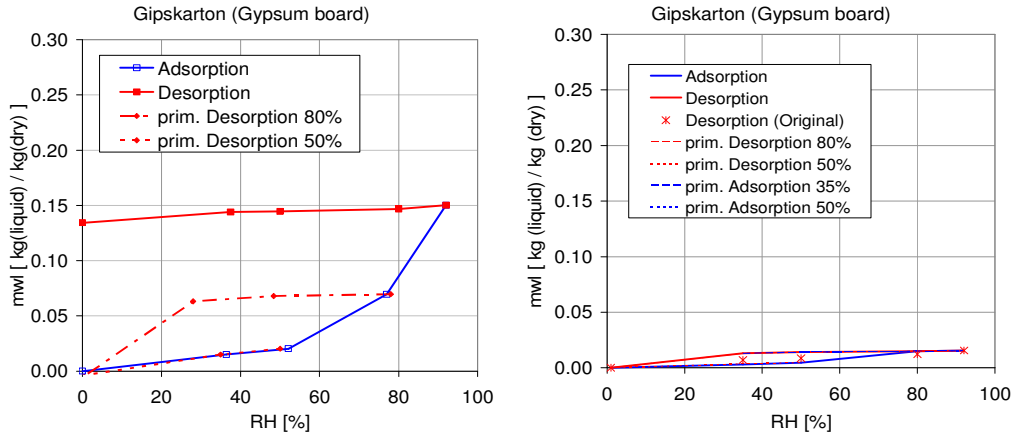


Abbildung 221. Sorptionskurven mit Zwischenkurven bei Gips. Links: Gemessene Rohdaten. Rechts: Modell unabhängiger elementarer Domänen. Aufgetragen ist der massenbezogene Feuchtegehalt in kg/kg über der relativen Luftfeuchte in %.

Bei der hier durchgeführten Messung an dem Gips sieht man eine sehr stark ausgeprägte Hysteresis, welche auf einen Phasenübergang zwischen der Dihydratphase  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und der Hemihydratphase  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  zurückzuführen ist. Nach Ghazi-Wakili et al.(2007) würde man dafür 12.7 % Massenverlust erwarten,<sup>175</sup> aus der Abbildung ergibt sich offensichtlich

$$m_{wl,des} - m_{wl,ads}(0\% RH) = 0.14 = 14\% \quad (\text{A.718})$$

Bei einer Trocknung oberhalb von 45°C kommt es zu einem langsamen (= zeitabhängig hysteresischen) Übergang des Gipses vom Dihydrat zum Hemihydrat. Oberhalb von 154°C kommt es zu einem schnellen (nichthysteretischen) Übergang vom Dihydrat zum Hemihydrat.<sup>176</sup>

<sup>175</sup> Eine vollständige Dehydratation von Dihydrat zu hydratfreiem Gips  $\text{CaSO}_4$  (Anhydrit) würde nach Ghazi-Wakili et al. (2007, S.275) zu einem Gesamt - Massenverlust von  $\Delta m_{wl} = 21\%$  führen. Entsprechend sind für den Massenverlust für den Übergang vom Dihydrat zum Hemihydrat 3/4 dieses Wertes zu erwarten, also 15.25 %. In Wirklichkeit ist der Wert noch etwas kleiner, weil der Gipskarton nicht ausschliesslich aus Gips besteht. GhaziWakili et al. führten eine sog. Differentielle Scanning Kalorimetrie durch und erhielten für eine Gipskartonplatte, die zu 81 Masse-% aus Gips (Dihydratphase) besteht, einen Gesamt - Massenverlust von von 17%. Drei Viertel davon (Übergang zum Hemihydrat) wären 12,7%.

<sup>176</sup> Die Peaks bei der temperaturabhängigen Scanning-Kalorimetrie von GhaziWakili et al.(2007) für die Übergänge Dihydrat - Hemihydrat und Hemihydrat - Anhydrit liegen bei 154°C und bei 174°C. Jakobsmeier (2000, S.12) gibt in ihrer Dissertation an, dass das Dihydrat von Gips nur unterhalb von 40°C stabil ist. Zwischen 40 und 200°C geht der Gips in trockener Luft in das Hemihydrat über. Dieses ist jedoch nur metastabil; der thermodynamisch stabile Zustand oberhalb von 40°C ist der wasserfreie Anhydrit. Der Anhydrit wird jedoch erst bei Temperaturen von mehr als 200°C erreicht, in grössenordnungsmässiger Übereinstimmung mit den Messungen von GhaziWakili et al. (2007). Wann letztendlich der Übergang vom Dihydrat zum Hemihydrat stattfindet, hängt nicht nur von der Temperatur, sondern auch von den Versuchsbedingungen ab. Knoblauch und Schneider (2001, S. 143) geben an, dass es unter „Laborbedingungen“ bei Temperaturen zwischen 45 und 200°C zur Bildung des Hemihydrates kommen kann. Bei „technischen Bedingungen“ kommt es erst zwischen 120 und 180°C zur Bildung des Hemihydrates. GhaziWakili verwendete bei seiner Messung eine Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 20°C/min. Entsprechend befand sich die Gipsprobe 7 Minuten zwischen den Temperaturen 40°C und 180°C. Diese Zeit war offensichtlich für den Gips nicht ausreichend, schon früher das Hemihydrat zu bilden.

Der Verlauf der Adsorptionskurve mit einer Massenzunahme von  $\Delta m_{wl} = 8\%$  zwischen den relativen Feuchten 80% und 92% zeigt offensichtlich, wie der Gips zum grössten Teil wieder vom Hemihydrat ins Dihydrat zurückgeht. Wie bereits in Abschnitt 4.2.4.3 ausführlich dargestellt wurde, zeigen die Sorptionskurven einen ausgeprägten Effekt abhängiger Domänen: Wurde die Gipsprobe bei der Adsorption wieder auf 93% befeuchtet und hat somit der Übergang zum Dihydrat wieder weitgehend stattgefunden, so desorbiert so erreicht sie bei Trocknung auf 0% nicht wieder den Zustand des Hemihydrates. Befeuchtet man jedoch nur auf 80% relativer Feuchte, dann ist die Befeuchtung reversibel und der Gips gibt die aufgenommene Feuchte bei Trocknung auf 0% vollständig wieder ab.

#### A.2.5.4. Zement(CSH-Materialien)

In Abbildung 222 ist eine vergleichende Übersicht des Sorptionsverhaltens von CSH-Materialien dargestellt. Damit sind Materialien gemeint, bei welchen Zement bzw. allgemein Kalziumsilikathydrat (CSH, Calcium Silicate Hydrate) der wesentliche Bestandteil ist. Hinzu kommt noch der Zuschlag (Quarz, silikatisches Material), Kalziumhydroxid (Portlandit,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) und bei hydraulischem Kalk Kalkstein ( $\text{CaCO}_3$ ).

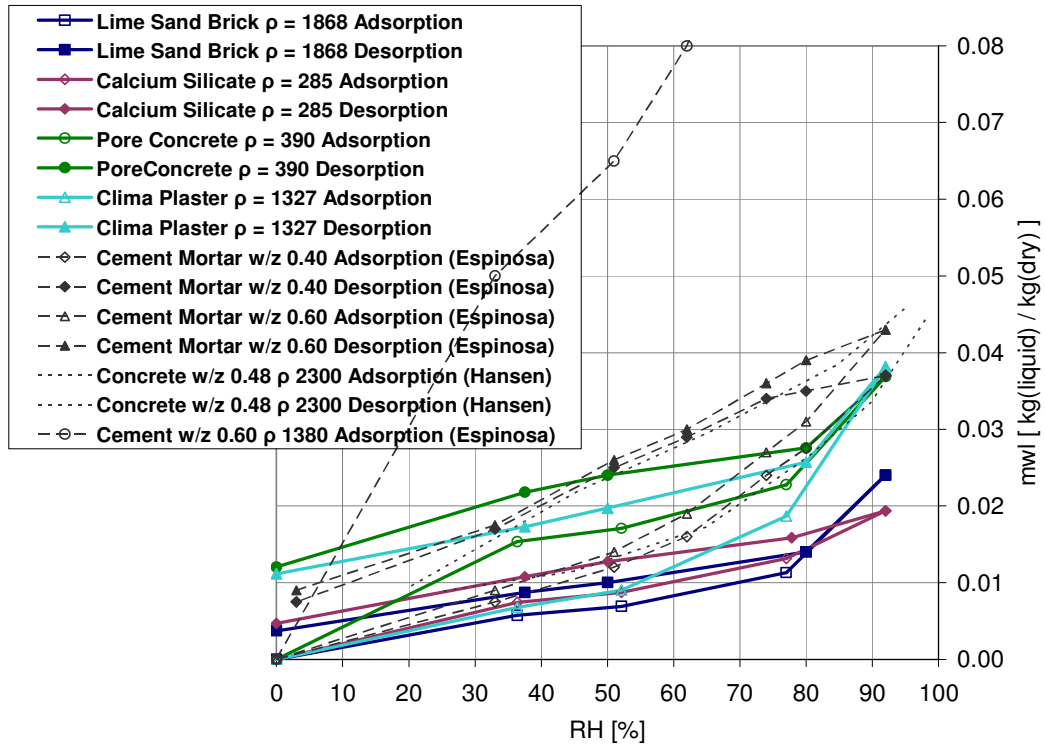


Abbildung 222. Sorptionsverhalten unterschiedlicher CSH-Materialien. Eigene Messkurven, sowie Messkurven von Espinosa (2004) und Hansen (1986). Aufgetragen ist jeweils der massenbezogene Feuchtegehalt in kg/kg über der relativen Luftfeuchte in %.

Es sind die eigenen Messungen an Kalksandstein, Porenbeton, Klimaputz (Trasskalkputz) und einer Kalziumsilikat - Dämmung wiedergegeben. Aus der Literatur sind weitere Sorptionskurven dargestellt:

- Mörtel/Mortar (1 Massenteil Portland-Zement und 3 Massenteile Zuschlag der Korngrösse bis 2 mm) nach Espinosa (2004, Anhang 71, 72).
- Beton/Concrete (Zuschlag der Korngrösse bis 3,2 cm) nach Hansen (1986).
- Zementstein/Cement (Portland-Zement ohne Zuschlag) nach Espinosa (2004, Anhang 23).

Man sieht, dass der Kalksandstein die geringste hygroskopische Feuchtespeicherung aufweist. Die Feuchtespeicherung von Kalziumsilikat ist nur geringfügig grösser. Zementmörtel, Trasskalkputz, Porenbeton und Beton haben der Grössenordnung nach die gleiche Feuchtespeicherung. Am Beispiel des Zementmörtels sieht man, dass bei grösserem Wasser - Zement - Wert sich die Feuchtespeicherung etwas grösser. Die Feuchtespeicherung von reinem Zementstein ist weitaus grösser,

woran man natürlich sieht, dass die hygroskopische Feuchte überwiegend im Zementstein und nicht im Zuschlag aufgenommen wird.<sup>177</sup>

In Abbildung 223 bis 226 sind die Sorptionskurven für die in dieser Promotion gemessenen zementhaltigen Materialien im Detail dargestellt.

Alle gemessenen Materialien zeigen eine starke Hysterese aufgrund der Trocknung: Die Kurven sind bei 0% relativer Feuchte geöffnet. Dasselbe Ergebnis zeigt sich auch bei den von Espinosa (2004, S.84, Abb.49) am Zementstein gemessenen Sorptionskurven, bei denen eine Gefriertrocknung durchgeführt wurde. Espinosa (2004, S.86, Abb.50) zeigt auch, dass bei einer milderen Trocknung (Lagerung bei 3% relativer Feuchte) die Kurven bei 0% relativer Feuchte weitgehend geschlossen sind.

Nachdem mit dem Modell der unabhängigen Domänen die Trocknung herausgerechnet wurde, sieht man, dass vom Modell nur eine geringe restliche Hysterese zwischen 0 und 92% relativer Feuchte vorhergesagt wird. Diese ist dann allerdings deutlich geringer als bei der direkten Messung von Espinosa am schwach getrockneten Material. Möglicherweise wird durch das Modell unabhängiger Domänen und das Nullsetzen der negativen Feuchtegehalte (vgl. Abschnitt 4.2.4) die wahre Hysterese unterschätzt.

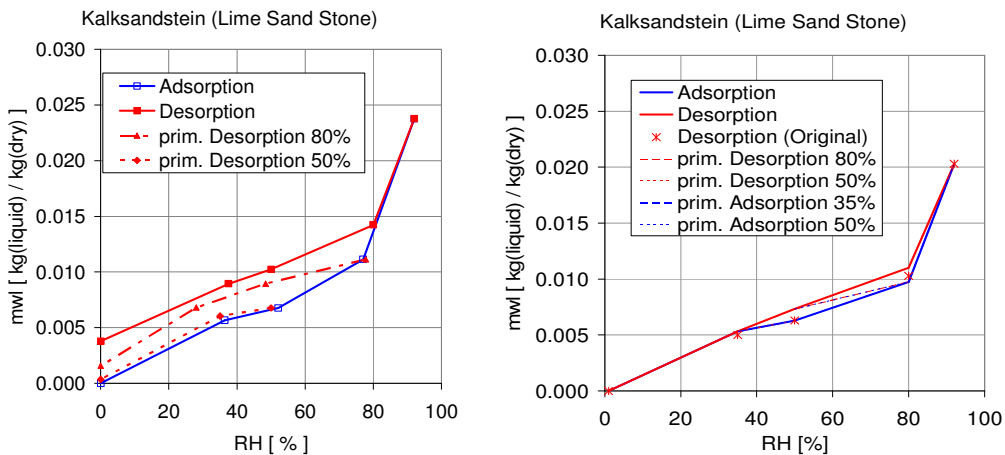


Abbildung 223. Sorptionskurvensystem für Kalksandstein. Links: Gemessene Rohdaten. Rechts: Nach Anwendung des Modells der unabhängigen Domänen. Aufgetragen ist jeweils der massenbezogene Feuchtegehalt in kg/kg über der relativen Luftfeuchte in %.

<sup>177</sup> Die einfachste Näherung ist natürlich, dass bei Beton/Mörtel die Feuchtespeicherung sich so ergibt, dass die Feuchtespeicherung des Zuschlages vernachlässigt wird und nur die Feuchtespeicherung des nano bis mikroporösen Zementsteins betrachtet wird. Nach Winslow (Espinosa, 2004, S.25) ist jedoch die Feuchtesorption von Zementstein auch durch den Zuschlag beeinflusst: Zwischen Zuschlagkörnern und dem „ungestörten“ Zementstein gibt es einen Übergangsbereich: In diesem Bereich ist die Porenstruktur und somit die Feuchtesorption des Zementsteins verändert.

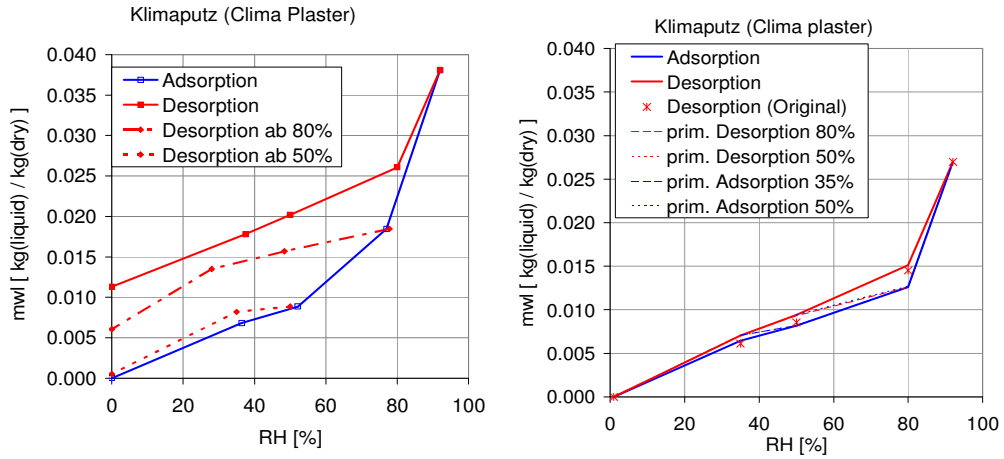


Abbildung 224. Sorptionskurvensystem für Klimaputz (Trasskalkputz). Links: Gemessene Rohdaten. Rechts: Nach Anwendung des Modells der unabhängigen Domänen. Aufgetragen ist der massenbezogene Feuchtegehalt in kg/kg über der relativen Luftfeuchte in %.

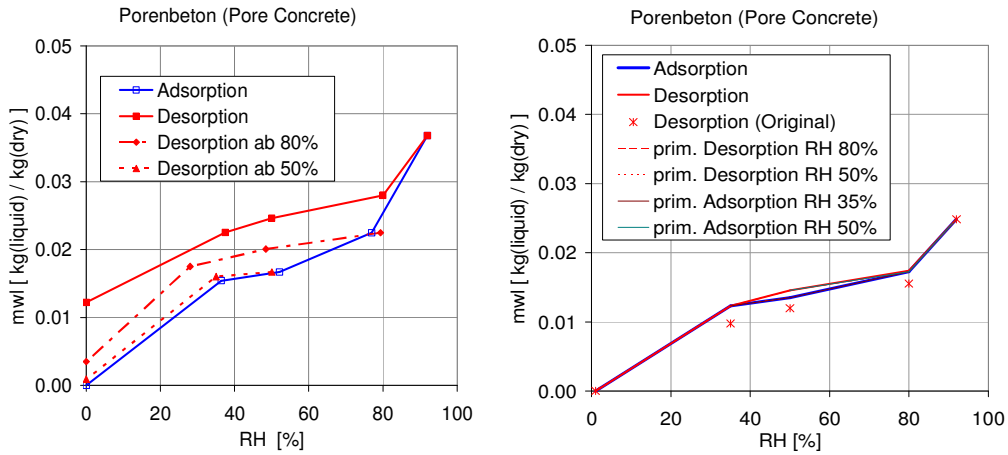


Abbildung 225. Sorptionskurvensystem für Porenbeton. Links: Gemessene Rohdaten. Rechts: Nach Anwendung des Modells der unabhängigen Domänen. Aufgetragen ist jeweils der massenbezogene Feuchtegehalt in kg/kg über der relativen Luftfeuchte in %.

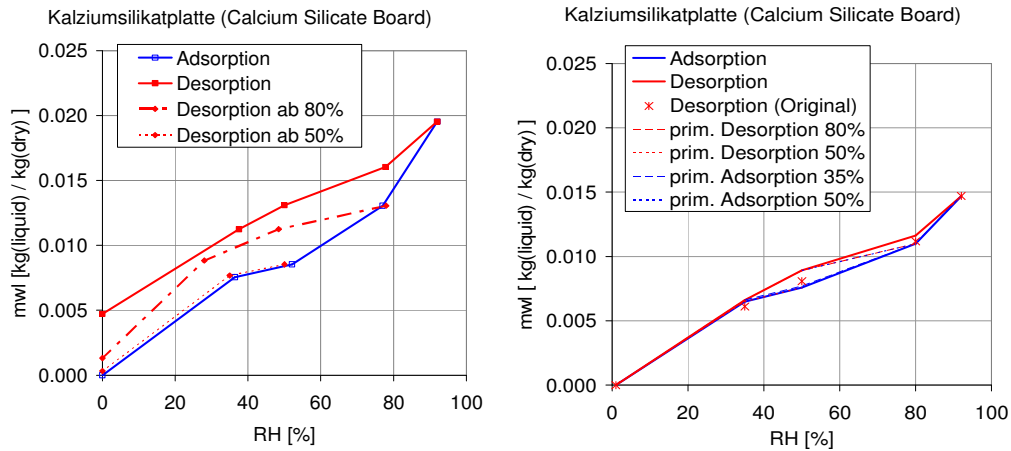


Abbildung 226. Sorptionskurvensystem für die Kalziumsilikatdämmplatte. Links: Gemessene Rohdaten. Rechts: Nach Anwendung des Modells der unabhängigen Domänen. Aufgetragen ist jeweils der massenbezogene Feuchtegehalt in kg/kg über der relativen Luftfeuchte in %.

## A.2.5.5. Holz

Die Abbildung 227 zeigt die gemessenen Sorptionskennlinien von Holz sowie ergänzend Messkurven aus der Literatur. Wie man sieht, ergibt sich eine gute Übereinstimmung der Messwerte

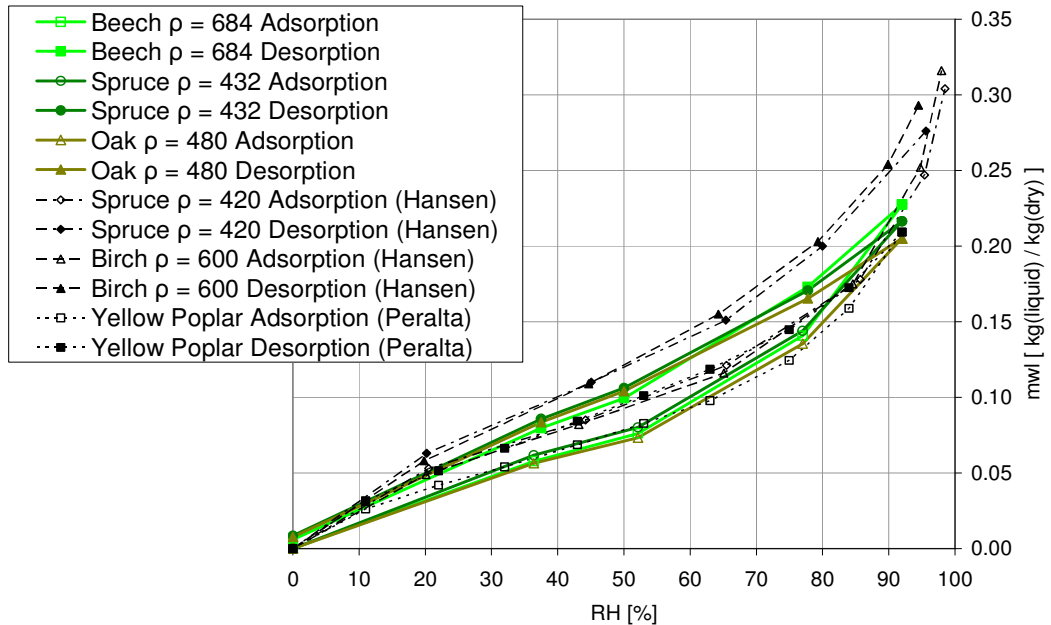


Abbildung 227. Sorptionsverhalten unterschiedlicher Holzarten. Eigene Messkurven sowie ergänzend Messkurven von Peralta (1995a/b) und Hansen (1986). Aufgetragen ist jeweils der massenbezogene Feuchtegehalt in kg/kg über der relativen Luftfeuchte in %.

mit den Literaturquellen. Für die unterschiedlichen Holzarten erkennt man keine wesentlichen Unterschiede im massenbezogenen Feuchtegehalt. Stattdessen gibt es leichte Unterschiede je nach Autor: Die Messwerte von Hansen liegen etwas oberhalb, die Messwerte von Peralta liegen etwas unterhalb der hier gemessenen Kurven.

Die Sorptionskurven von Eiche, Buche und Fichte sehen sehr ähnlich aus.

Man sieht eine ausgeprägte Hysteresis, auch nach Anwendung des Modells der unabhängigen Domänen. Die Zwischenkurven (primäre Ad- und Desorption) sind deutlich zu sehen. Wie in Abschnitt 4.2.4 bereits dargestellt wurde, zeigen die Sorptionskurvensysteme ein reguläres Verhalten, auch schon bei den Rohdaten: Die Zwischenkurven liegen zwischen den Hauptkurven; die Steigungen der primären Adsorptionskurven sind flacher als die Hauptadsorption; gleiches gilt für die Desorption. Im Unterschied zu den meisten anderen Materialien sind die Kurven für Holz bei 0% RH weitgehend geschlossen; es ergibt sich also keine Hysterese aufgrund der Trocknung.



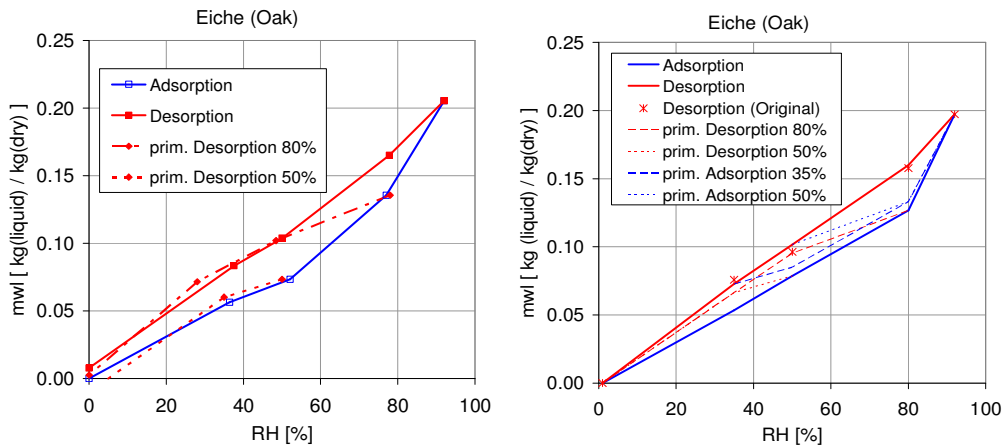


Abbildung 228. Sorptionskurven mit Zwischenkurven für Eiche. Links: Gemessene Rohdaten. Rechts: Nach Anwendung des Modells der unabhängigen Domänen. Aufgetragen ist jeweils der massenbezogene Feuchtegehalt in kg/kg über der relativen Luftfeuchte in %.

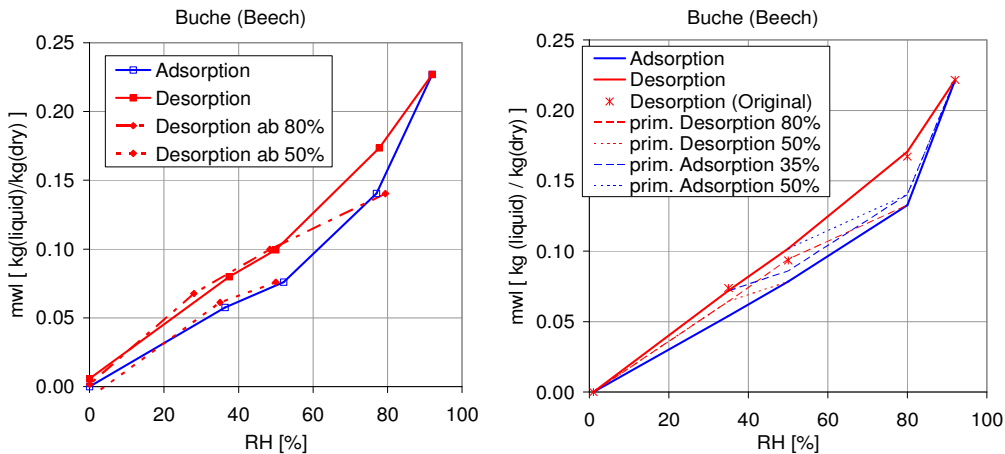


Abbildung 229. Sorptionskurven mit Zwischenkurven für Buche. Links: Gemessene Rohdaten. Rechts: Nach Anwendung des Modells der unabhängigen Domänen. Aufgetragen ist jeweils der massenbezogene Feuchtegehalt in kg/kg über der relativen Luftfeuchte in %.

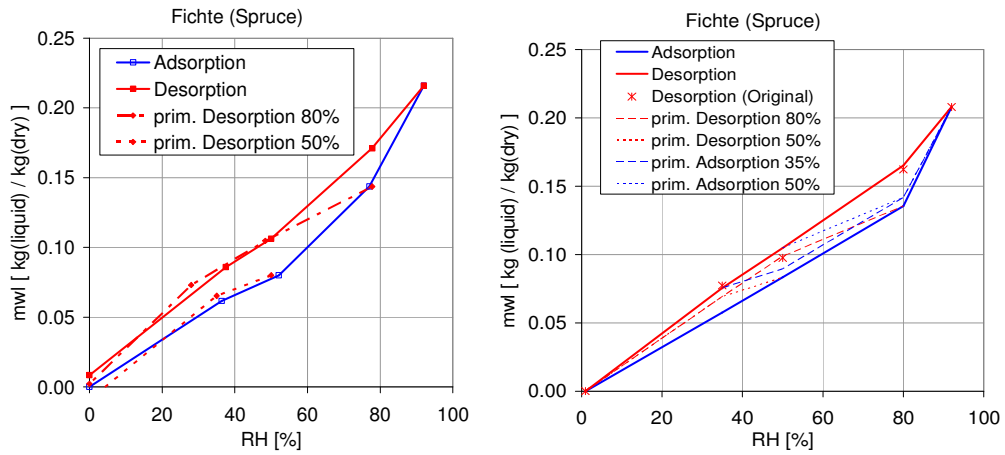


Abbildung 230. Sorptionskurven mit Zwischenkurven für Fichte. Links: Gemessene Rohdaten. Rechts: Nach Anwendung des Modells der unabhängigen Domänen. Aufgetragen ist jeweils der massenbezogene Feuchtegehalt in kg/kg über der relativen Luftfeuchte in %.

### A.3. Details zur Parametrisierung

#### A.3.1. Nichthysteretische Sorptionskurven (Literatur)

In diesem Anhang sollen eine kleine repräsentative Auswahl von Gleichungen von Sorptionskurven aus der Literatur beschrieben werden. Alle Gleichungen versuchen, das im Haupttext (Abschnitt 5.1.2) beschriebene allgemeine Verhalten wiederzugeben und sind entweder rein empirisch oder beruhen auf weiteren physikalischen Modellannahmen. Nachfolgend wird unterschieden zwischen

- Sorptionsisothermen (hygroskopisch, meistens Feuchtpotential  $\varphi$ )
- Saugspannungskurven (überhygroskopisch, meistens Feuchtpotentiale  $p_c, h$ )
- Mehrmodale Kurven (gesamter Feuchtebereich, meistens Feuchtpotentiale  $p_c, \log h, \log r$ )

In der Bodenphysik werden oftmals Saugspannungskurven in den hygroskopischen Bereich ausgedehnt, wobei dann ein Anfangsfeuchtegehalt  $m_{wl,r}$  berücksichtigt wird. Natürlich ist dann der Verlauf des Anfangsanstiegs bei kleinen hygroskopischen Luftfeuchten nicht dargestellt. In der Bauphysik werden Sorptionsisothermen in den überhygroskopischen Bereich ausgedehnt. Dabei wird dann ausgenutzt, dass bei Auftragung über der relativen Luftfeuchte der überhygroskopische Bereich so stark gestaucht ist, dass man nur noch einen steilen Kurvenanstieg zwischen den Punkten  $(m_{wl,hyg}, \varphi_{hyg})$  und  $(m_{wl,sat}, \varphi_{sat})$  sieht. Um in beiden Feuchtebereichen Details darzustellen, nimmt man mehrmodale Funktionen mit einer grösseren Zahl von Fitparametern, welche am besten über einer logarithmischen Grösse  $p_c, \log h, \log r$  aufgetragen werden.

##### A.3.1.1. Sorptionsisothermen

Als einfachste empirische Fitfunktion wird z.B. in der Computersoftware Delphin4 (Grunewald & Fechner, 2006) für die Sorptionsisotherme eine „Wurzelfunktion“ angeboten. In der hier verwendeten Schreibweise:

$$m_{wl} = (1 - \sqrt{1 - \varphi}) \cdot \frac{m_{wl,hyg}}{1 - \sqrt{1 - \varphi_{hyg}}} \quad (\text{A.719})$$

Die Funktion gibt den flachen Verlauf und den nachfolgenden steileren Anstieg der Sorptionsisotherme an. Der steilere Anstieg bei relativer Feuchte  $< 30\%$  RH wird nicht berücksichtigt. Der Vorteil dieser Funktion ist, dass sie nur zwei Fitparameter benötigt, nämlich das Wertepaar  $(m_{wl,hyg}, \varphi_{hyg})$  am Maximalwert der hygroskopischen Feuchte.

In Anleitung der Computersoftware WUFI (Künzel, 2005) wird als einfache empirische Fitfunktion vorgeschlagen:<sup>178</sup>

$$m_{wl} = m_{wl,hyg} \cdot \frac{(b - 1) \cdot \varphi}{b - \varphi} \quad (\text{A.720})$$

Der zusätzliche Fitparameter  $b$  kann verwendet werden, um einen weiteren Feuchtegehalt anzupassen; vorgeschlagen wird in der Anleitung des Programms  $m_{wl}(80\%)$ . Der Verlauf ist ähnlich, wie bei der zuvor dargestellten Wurzelfunktion: Anfangs flach, dann zunehmend steiler.

Als empirische Sorptionskurve bietet sich auch einfach eine Polynomfunktion an:

$$m_{wl}(\varphi) = C_1 \cdot \varphi + C_2 \cdot \varphi^2 + C_3 \cdot \varphi^3 + \dots \quad (\text{A.721})$$

<sup>178</sup> In der Gebrauchsanweisung von WUFI (Künzel, 2005) wird  $m_{wl,sat}$  anstelle von  $m_{wl,hyg}$  angegeben, die Kurve wird also über den ganzen Feuchtebereich verwendet.

Je mehr Polynomglieder verwendet werden, desto besser ist auch die Anpassung von Funktionsdetails. In dieser Arbeit wird bei der Parametrisierung der hygroskopischen Sorptionsisotherme die folgende Funktion verwendet:

$$m_{wl}(\varphi) = C_1 \cdot \varphi + C_2 \cdot \varphi^2 + C_3 \cdot \varphi^{n_3} \quad (\text{A.722})$$

Es wird das erste und das zweite Polynomglied verwendet, sowie ein drittes Polynomglied höherer Ordnung. Der Exponent  $n_3$  ist ein zusätzlicher Fitparameter. Ein typischer Wert ist  $n_3 = 10$ . Das erste Polynomglied gibt den steileren Anfangsanstieg der Sorptionsisotherme für  $\varphi < 30\%$  RH wieder, der Sorptionsisotherme wieder, das zweite Polynomglied hat typischerweise einen negativen Vorfaktor  $C_2 > 0$  und beschreibt die Abflachung der Kurve im Bereich  $30\% \text{ RH} < \varphi < 80\% \text{ RH}$ . Das dritte Glied schliesslich beschreibt mit Hilfe des grossen Exponenten  $n_3$  den steilen Anstieg der Sorptionsisotherme für Feuchten  $\varphi > 80\% \text{ RH}$ .

Als physikalische Funktionen zur Beschreibung des Sorptionsverhaltens kommen zunächst die Funktionen der Oberflächensorption in Frage, z.B. die BET - Sorptionsisotherme und die Sorptionsisotherme nach Adolphs, Abschnitt 3.1.2.2. Allerdings passen diese nur auf den Fall der reinen Oberflächensorption; insbesondere die Kapillarkondensation ist nicht berücksichtigt. Daher ist es besser, das Modell von Hailwood und Horrobin bzw. äquivalent dazu das Modell von Dent zu betrachten, welches mit einem zusätzlichen Parameter die BET-Sorptionsisotherme auf Polymerkondensation bei Holz oder allgemein auf beginnende Kapillarkondensation bei beliebigen Materialien erweitert (Abschnitt 3.1.2.2). Dieses vielfach verwendete Modell liefert für die hygroskopische Sorptionsisotherme:

$$m_{wl} = \frac{\varphi}{A + B \cdot \varphi - C \cdot \varphi^2} \quad (\text{A.723})$$

Weitere Sorptionsisothermen, welche auf dem Kapillarkondensationsmodell beruhen, sind unten (Abschnitt A.3.1.3) bei den mehrmodalen Funktionen dargestellt.

### A.3.1.2. Saugspannungskurven

Für den überhygroskopischen Bereich wurde von Van Genuchten (1980, Gl.3) eine bekannte empirische Saugspannungskurve angegeben:

$$m_{wl}(h) - m_{wl,r} = (m_{wl,sat} - m_{wl,r}) \cdot \left( \frac{1}{1 + (\alpha h)^n} \right)^m \quad (\text{A.724})$$

Die Parameter  $\alpha$ ,  $n$ ,  $m$  sind Fitparameter. Oftmals wird angenommen:  $m = 1 - 1/n$ . Das Feuchtepotential ist jetzt die Steighöhe  $h$  (siehe Abschnitt 5.1.2). Durch Variablenersetzung  $m_{wl}(\varphi) = m_{wl}(h(\varphi))$  kann der Feuchtegehalt natürlich auch in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte ausgedrückt werden. Die Kurve verläuft anfangs flach und dann zunehmend steil, wie bei einer Saugspannungskurve allgemein zu erwarten ist (Abschnitt 5.1.4). Der Anfangsanstieg bei kleiner relativer Feuchte im hygroskopischen Bereich wird nicht dargestellt, aber es wird ein Anfangswassergehalt  $m_{wl,r}$  berücksichtigt. Van Genuchten (1980) zitiert eine Anzahl von Autoren, nach denen diese Funktion erfolgreich das gemessene Sorptionsverhalten beschreibt. Ausserdem berechnet Genuchten in seinem Artikel explizite Funktionen für die Feuchteleitfähigkeiten. An dieser Stelle taucht der Gedanke auf, dass die Wahl der Feuchtespeicherfunktion auch dadurch bestimmt sein kann, dass man mit einfachen Modellen zur Feuchteleitfähigkeit analytische Feuchteleitfunktionen generieren kann.<sup>179</sup>

<sup>179</sup> Dies ist in einem schönen Überblick von Scheffler (2008, S.54ff.) dargestellt. Scheffler beschreibt u.a. drei einfache Herleitungsmodelle, welche auf der Annahme von parallelen zylinderförmigen Röhren mit laminarem Wasserdurchfluss basieren (Burdine 1953), (Mualem, 1976) und (Haeupl & Fechner, 2003). Alle drei Modelle liefern explizite

Als eine weitere empirische Saugspannungskurve mit ähnlichem Aussehen geben Feng und Fredlund (Pham et al., 2005) die folgende Funktion an:

$$m_{wl}(h) = \frac{m_{wl,sat} \cdot b + c \cdot h^d}{b + h^d} \quad (A.725)$$

Das Feuchtpotential ist wieder die Steighöhe  $h$ . Der Sättigungswassergehalt  $m_{wl,sat}$  sowie  $b$ ,  $c$  und  $d$  sind Fitparameter. Es gilt:  $m_{wl}(h \rightarrow \infty) = c$ . Daher beschreibt der Parameter  $c$  den Anfangswassergehalt  $m_{wl,r}$ . Die Funktion ist besonders geeignet, um eine geschlossene Hysteresisschleife darzustellen: In einer solchen Schleife sind bei Ad- und Desorption der minimale Wassergehalt und der Sättigungswassergehalt identisch. Damit sind die beiden Parameter  $m_{wl,sat}$  und  $c$  festgelegt. Die Parameter  $b$  und  $d$  können dann bei Ad- und Desorptionskurve unterschiedlich gewählt werden.

Eine weitere empirische Saugspannungskurve ist durch die Brooks- Corey- Gleichung gegeben (Brooks und Corey, 1964), (Hogarth, 1988, Gl.2):

$$\frac{m_{wl} - m_{wl,r}}{m_{wl,sat}} = \left( \frac{h_{sat}}{h} \right)^\lambda; \quad \infty > h \geq h_{sat} \quad (A.726)$$

$$m_{wl} = m_{wl,sat}; \quad h_{sat} \geq h \geq 0$$

Auch diese Funktion hat die allgemeinen Eigenschaften einer Saugspannungskurve (Abschnitt 5.1.4): Sie startet beim Anfangswassergehalt  $m_{wl,r}$  und verläuft bei niedriger relativer Feuchte  $\varphi$  bzw. grosser Steighöhe  $h$  flach. Dann wird sie abhängig vom Parameter  $\lambda$  zunehmend steiler. Der Parameter  $h_{sat}$  gibt schliesslich das Feuchtpotential an, bei welchem die Funktion in den Sättigungsfeuchtegehalt  $m_{wl,sat}$  einmündet. An dieser Stelle macht die Funktion einen Knick. Oberhalb liegt der Feuchtegehalt dann konstant bei seinem Sättigungswert. Hogarth (1988) verwendet die Brooks-Corey-Gleichung für Haupt- und Zwischenkurven eines Hysteresis-Modells, welches auf Parlange (1976) zurückgeht.

### A.3.1.3. Mehrmodale Kurven

Um feinere Strukturen der Sorptionskurve darstellen zu können und um hygroscopischen und überhygroscopischen Feuchtebereich gemeinsam hinreichend genau zu parametrisieren, werden mehrmodale Funktionen verwendet.

Zuerst sei die mehrmodale Erweiterung der im vorigen Abschnitt dargestellten Van-Genuchten - Saugspannungskurve dargestellt:

$$m_{wl}(h) - m_{wl,r} = (m_{wl,sat} - m_{wl,r}) \cdot \sum_i \frac{k_i}{(1 + (\alpha_i h)^{n_i})^{m_i}} \quad (A.727)$$

Hier werden mehrere Van-Genuchten-Terme addiert; dies erlaubt es der Sorptionskurve  $m_{wl}(h)$ , nicht nur eine, sondern mehrere Stufen zu besitzen. Die Terme sind mit den Parametern  $k_i$  gewichtet; diese müssen in der Summe Eins ergeben. Die Zahl der Parameter reduziert sich weiter durch die Forderung  $m_i = 1 - 1/n_i$ .

Ausdrücke für die Feuchteleitfähigkeiten, ausgehend von passenden Feuchtespeicherfunktionen. Für die Modelle von Burdine und Mualem wurde dies bei Van Genuchten (1980) mit der Van-Genuchten - Saugspannungskurve gezeigt, für das Modell von Haeupl in (Haeupl & Fechner, 2003). Die Modelle von Burdine und Mualem unterscheiden sich geringfügig; Burdine führt einen Umwegfaktor (Tortuosity)  $m_{wl}^T$  hinzu, welcher berücksichtigen soll, dass die Röhren nicht genau in der Flussrichtung ausgerichtet sind. Mualem berücksichtigt stattdessen einen Konnektivitätseffekt; die Poren sind nicht unendlich lange Zylinder konstanter Grösse, sondern es werden Porenabschnitte mit unterschiedlich grossen Durchmesser aneinander angeschlossen. Das Modell von Haeupl & Fechner ist nach Scheffler (2008, S.59) „mehr oder weniger äquivalent zu dem von Burdine vorgeschlagenen Modell“. Die Tortuosität ist nicht berücksichtigt. Dafür wurden jedoch später von Grunewald, Haeupl & Bombardieri (2003, S.354f.) und schliesslich Scheffler (2008, S.93f., Gl.5.11-5.13) Korrekturfaktoren berechnet, welche bei der flüssigen und dampfförmigen Feuchteleitfähigkeit seriell bzw. parallel angeordnete Porenabschnitte berücksichtigen, die mit Wasserdampf oder mit flüssigem Wasser gefüllt sind.

Die Funktion wurde zuerst von Durner (1994) angegeben, vgl. Simunek et al. (2003, Gl.3).<sup>180</sup> Genau wie bei der einmodalen Gleichung, ist auch in diesem Fall eine einfache Feuchteleitfähigkeit berechenbar. Nach Hagentoft et al. (2004) wurde die Funktion von unterschiedlichen Numerik-Simulationsprogrammen zur Charakterisierung des Feuchtespeicherverhaltens verwendet. In einigen Programmen, z.B. Delphin 4 (Grunewald & Fechner, 2006, Modell „nmod“), Macro (Jarvis, 1994), Hydrus 2D (Simunek, Sejna, Genuchten, 1999) ist sie implementiert. Auch Carmeliet et al. (1999, Gl.15) verwenden sie für das Netzwerkmodell und noch verschiedene andere Autoren (Scheffler, 2008, S.57).

Eine Stufe, also ein steiler Anstieg der Feuchtespeicherfunktion, beinhaltet physikalisch, dass es passend zur Luftfeuchte  $\varphi$  bzw. zum Kapillardruck  $p_c$  einen Porenradius  $r$  geben muss, bei welchem sich eine grössere Anzahl von Poren befindet. Haeupl definierte eine entsprechende multimodale Feuchtespeicherfunktion mit dem Porenradius als Feuchtepotential (Haeupl, 2007, S.252, Gl.5.7):

$$m_{w\ell}(r) = \sum_j m_{w\ell,j} \cdot \frac{1 + \frac{R_j \cdot m_j}{m_j} + \left(\frac{R_j}{r \cdot m_j}\right)^2 \cdot \frac{m_j \cdot (m_j - 1)}{2}}{\left(1 + \frac{R_j}{r \cdot m_j}\right)^{m_j}} \quad (\text{A.728})$$

Die Feuchtegehalte  $m_{w\ell,j}$  entsprechen den einzelnen Feuchtegehalten und addieren sich zum Feuchtegehalt  $m_{w\ell,sat}$ . Die  $R_j$  entsprechen den einzelnen Porenradien, bei welchen Sprünge in der Feuchtespeicherfunktion stattfinden. Die Parameter  $m_j$  geben an, wie weit die Porengrößenverteilung um die entsprechenden Porenradien herum streut. Für grosse  $m_j$  gibt es schmale Porenmaxima beim Radius  $R_j$ , für kleine  $m_j$  gibt es breite Porenmaxima. Der typische Wertebereich der  $m_j$  liegt nach Haeupl zwischen 2 und 50. Die Funktion kann analytisch differenziert werden, um die Porengrößenverteilung bzw. Feuchteverteilung auszurechnen. Explizit ergibt sich die folgende Feuchteverteilung, bezogen auf den logarithmischen Radius  $\log r = \log_{10}(r/m)$ :

$$f_{m_{w\ell}}(\log r) \equiv \frac{dm_{w\ell}}{d(\log r)} = \sum_j \left[ \frac{m_{w\ell,j}}{2 \cdot 0.4343} \cdot \frac{\left(\frac{R_j}{r \cdot m_j}\right)^3}{\left(1 + \frac{R_j}{r \cdot m_j}\right)^{m_j+1}} \cdot m_j \cdot (m_j - 1) \cdot (m_j - 2) \right] \quad (\text{A.729})$$

Natürlich lassen sich Feuchteverteilung und Feuchtespeicherfunktion mit den Umrechnungsbeziehungen aus Abschnitt 5.1.2 auch in Abhängigkeit vom Kapillardruck bzw. von der Steighöhe  $h$  ausdrücken. Auch nach dem Modell von Haeupl ergeben sich explizite Funktionen für die Feuchteleitfähigkeit (vgl. Fussnote 174).

Grunewald, Haeupl und Bomberg (2003, S.349) und darauf aufbauend auch Scheffler (2007, S.88) gehen schliesslich noch einen alternativen Weg. Die Porengrößenverteilung wird in Abhängigkeit vom logarithmischen Kapillardruck  $pC$  als empirischer Grösse dargestellt (vgl. Abschnitt 5.1.2.) Dieses Feuchtepotential ist bis auf das Vorzeichen und eine konstante Verschiebung identisch mit dem logarithmischen Porenradius:

$$pC = \log_{10}(-p_c) = \log_{10}\left(\frac{2\sigma_{\ell g}}{r}\right) = \text{const} - \log_{10}r \quad (\text{A.730})$$

<sup>180</sup> Simunek, Jarvis, Genuchten und Gärdenäs (2003) geben einen Überblick über die vielfältigen Arbeiten und Weiterentwicklungen ihrer Modelle zur ungesättigten Feuchtespeicherung und Feuchteleitung im überhygroskopischen Bereich. U.a. werden zwei Feuchtespeicherungen in einer mobilen und einer immobilen Phase mit zwei unterschiedlichen Feuchteleitfähigkeiten, Lösungstransport, -Kristallisation, Hysteresis u.v.m. berücksichtigt.

Es macht daher keinen grossen Unterschied, über welchem logarithmischen Potential die Speicherfunktion aufgetragen wird ( $\log r$  oder  $pC$ ). Auch Grunewald geht von Gruppen von Poren mit charakteristischen Radien aus, welche um ein mehr oder weniger breites Maximum streuen. Allerdings verwendet Grunewald keine gebrochen rationalen Funktionen wie Haeupl et al. (2003, 2007), sondern Gauss'sche Glockenfunktionen.

$$f_{m_{wl}}(pC) = \frac{dm_{wl}}{dpC} = - \sum_i \frac{m_{wl,i}}{\sqrt{2\pi} \cdot S_i} \cdot \exp\left(-\frac{(pC - pC_i)^2}{2 \cdot S_i^2}\right) \quad (\text{A.731})$$

Die Maxima liegen dann bei den Kapillardrücken  $pC_i$  bzw. bei den dazu gehörigen Porenradien  $\log r_i$ . Die Breite bzw. Standardabweichung der Gauss-Glocken ist durch die Parameter  $S_i$  gegeben, die in den jeweiligen Porengruppen gespeicherte Feuchte ist durch die Parameter  $m_{wl,i}$ . Die Funktion hat also sehr anschauliche Parameter. Im Unterschied zu Haeupl sind die nach Grunewald durch die Gauss-Glocken dargestellten Peaks symmetrisch.

Die Integration der Gauss'schen Glockenkurven führt zu Gauss'schen Fehlerfunktionen, vgl. Abschnitt 3.3.2.2. Integration der o.a. Porengrössenverteilung mit mehreren Glockenkurven ergibt die folgende Sorptionsisotherme (Grunewald et al. 2003, S.349):

$$\begin{aligned} m_{wl}(\varphi) &= -\sum_i \frac{m_{wl,i}}{S_i \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \int_{\infty}^{pC(\varphi)} e^{-\frac{(pC' - pC_i)^2}{2S_i^2}} dpC' \\ &= \sum_i \frac{m_{wl,i}}{2} \cdot \left[ 1 + \operatorname{erf}\left(\frac{pC_i - pC(\varphi)}{\sqrt{2} \cdot S_i}\right) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.732})$$

mit

$$\operatorname{erf}(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^x e^{-x^2} \cdot dx \quad (\text{A.733})$$

Aufgrund der anschaulichen Parameter kann die Grunewald'sche Funktion gut an die Messungen angepasst werden. Allerdings geht die Funktion von numerischen Rechnungen aus. Selbst mit einem einfachen Modell (z.B. Burdine, 1953) lässt sich aus der Feuchtespeicherfunktion lässt ein Ausdruck für die Feuchteleitfähigkeit nur numerisch bestimmen (Scheffler, 2008, S.89.)

### A.3.2. Hysteretische Ad- und Desorption (Literatur)

Modelle zur Hysterese der Hauptkurven werden benötigt, wenn die Messdaten entweder keine vollständige Adsorptionskurve oder keine vollständige Desorptionskurve beinhalten. Manchmal sind teilweise empirische Informationen zu der unbekannten Kurve vorhanden. Beim Vergleich von Modellen finden Pham et al.(2005) ganz allgemein, dass die Modelle umso besser werden, je mehr empirische Informationen in die Bestimmung der unbekannten Kurve einfließen. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Materialien liegen zur Bestimmung der überhygroskopischen Adsorption die Desorption und ein Adsorptionsmesspunkt bei ca. 96% RH vor. Die nachfolgend gegebene Auswahl beschränkt sich auf Modelle, welche in dieser Situation geeignet sind.

#### A.3.2.1. Universales Modell von Mualem (1977)

Das universale Modell von Mualem (1977) ist eine Weiterentwicklung des „Modells II“ von Mualem (1974). Unabhängige Domänen werden angenommen, die Feuchteverteilung beruht auf den Porenradien des Tintenflaschenmodells und der schwachen Ähnlichkeitshypothese:

$$\begin{aligned} f_{m_{wl}}(r, \rho) &\equiv d^2 m_{wl} / (dr \cdot d\rho) \\ &= h(r) \cdot l(\rho) \end{aligned} \quad (\text{A.734})$$



wobei  $r$  und  $\rho$  die Porenradien der Zugangspore und der die Feuchte speichernden Pore sind. Mit diesen Annahmen können im Modell (Muallem, 1974), (Anhang A.3.3.4) hysteresische Zwischenkurven aus den beiden Hauptkurven berechnet werden. Hier wird nun in einer starken Ähnlichkeitshypothese zusätzlich vereinfachend angenommen dass die Grössenverteilung der Zugangsporen ist identisch mit der Verteilung der die Feuchte speichernden Poren ist:

$$h(r) = l(\rho) \quad (\text{A.735})$$

Mit dieser zusätzlichen Vereinfachung kann die Feuchteverteilung und damit das gesamte Sorptionskurvensystem allein aus der Desorptionskurve parametrisiert werden. Speziell für die Adsorption ergibt sich (Pham et al., 2005, S.1555, Gl.13):

$$\frac{m_{wl,ads} - m_{wl,r}}{m_{wl,sat} - m_{wl,r}} = 1 - \sqrt{1 - \frac{m_{wl,des} - m_{wl,r}}{m_{wl,sat} - m_{wl,r}}} \quad (\text{A.736})$$

$m_{wl,r}$  ist der Restwassergehalt des Systems bei  $\varphi = 0$ . Falls dieser verschwindet, d.h.  $m_{wl,min} = 0$  ist, ergibt sich schliesslich:

$$m_{wl,ads} = m_{wl,sat} \cdot \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{m_{wl,des}}{m_{wl,sat}}} \right) \quad (\text{A.737})$$

Freilich sind die physikalischen Annahmen in Form der starken Ähnlichkeitshypothese recht grob und es ergibt sich eine deutliche Abweichung von Modell und Messung (Abschnitt 5.1.6.6).

### A.3.2.2. Vereinfachtes Modell von Feng und Fredlund (1999)

Das vereinfachte Modell von Feng und Fredlund (1999), beschrieben in Pham et al. (2005), geht davon aus, dass beide Hauptkurven durch die Feng und Fredlund - Funktion (siehe oben, Anhang A.3.1) angenähert werden können. Die Hauptadsorption lautet dann:

$$m_{wl,ads}(h) = \frac{m_{wl,sat} \cdot b_{ads} + c \cdot h^{d_{ads}}}{b_{ads} + h^{d_{ads}}} \quad (\text{A.738})$$

Die Hauptdesorption lautet:

$$m_{wl,des}(h) = \frac{m_{wl,sat} \cdot b_{des} + c \cdot h^{d_{des}}}{b_{des} + h^{d_{des}}} \quad (\text{A.739})$$

Die Parameter  $m_{wl,sat}$  und  $c$  bezeichnen den Sättigungsfeuchtegehalt und den Restfeuchtegehalt. Sie sind daher bei Adsorption und Desorption identisch und können aus der gemessenen Desorption ermittelt werden. Die Parameter  $b_{des}$  und  $d_{des}$  werden ebenfalls durch die gemessene Desorption festgelegt. Es verbleiben zwei unbekannte Parameter  $b_{ads}$  und  $d_{ads}$  für die zu bestimmende Hauptadsorption. Im erweiterten Feng- und Fredlund-Modell werden diese Parameter durch zwei zusätzliche Messpunkte auf der Hauptadsorption festgelegt. Es wird eine Parallelverschiebungsannahme gemacht (Pham, 2005, Fig.13):

$$\log h_{des}(m_{wl}) - \log h_{ads}(m_{wl}) = t = \text{const} \quad (\text{A.740})$$

Bei logarithmischer Auftragung sind also die beiden Kurven um einen konstanten Betrag entlang der Achse des Feuchtepotentials verschoben. Die Steigung ist bei den parallelverschobenen Kurven identisch. Der entsprechende Kurvenparameter  $d$  ist dann ebenfalls identisch:

$$d_{ads} = d_{des} \equiv d \quad (\text{A.741})$$



Es verbleibt als Unbekannte der Parameter  $b_{ads}$ . Wenn ein Messpunkt auf der Hauptadsorption gegeben ist:

$$m_{wl,1} = m_{wl,ads}(h_1) \quad (A.742)$$

dann berechnet sich  $b_{ads}$  wie folgt:

$$\begin{aligned} m_{wl,1} &= \frac{m_{wl,sat} \cdot b_{ads} + c \cdot h_1^d}{b_{ads} + h_1^d} \\ \Leftrightarrow b_{ads} &= \frac{(m_{wl,1} - c) \cdot h_1^d}{m_{wl,sat} - m_{wl,1}} \end{aligned} \quad (A.743)$$

### A.3.2.3. Modell von Parlange (1976), erweitert von Hogarth et al. (1988)

Schliesslich sei als letztes Modell noch das klassische Modell von Parlange (1976), erweitert von Hogarth et al.(1988) dargestellt, welches ebenfalls von Pham et al.(2005) evaluiert wurde. Dieses Modell ist wie das universale Modell von Mualem ein physikalisches Modell. Es geht wiederum von der Feuchteverteilungsfunktion aus, wobei diesmal die stark vereinfachende Annahme gemacht wird, dass die Charakteristik des Sorptionsverhaltens nur durch das Desorptionsverhalten bestimmt ist. Das entspricht der folgenden starken Ähnlichkeitshypothese (Parlange, 1976, S.225, Gl.1,2):

$$f(h_{12}, h_{21}) = f(h_{21}) \quad (A.744)$$

Parlange verwendet nicht die Porenradien ( $r, \rho$ ) zusammen mit dem Mualem-Diagramm, sondern die Steighöhen  $h_{12}, h_{21}$  zusammen mit dem Neel-Diagramm (vgl. Abschnitt 5.1.2). Allerdings interpretiert auch Parlange wie Mualem seine Ähnlichkeitshypothese im Bild der Tintenflaschenporen: Dort bedeutet dies, dass die Grössenverteilung der Zugangsporen erheblich stärker streut, als die Grössenverteilung der die Feuchte speichernden Poren (Parlange, 1976, S.224, rechte Spalte).

Aus der Ähnlichkeitshypothese kann Parlange sofort Gleichungen für die Zwischenkurven aufstellen. Die primäre Desorption lautet (Parlange, 1976, Gl.3), (Hogarth, 1988, Gl.1a):<sup>181</sup>

$$m_{wl,prim\_des}(h, h_1) = m_{wl,ads}(h) - (h - h_1) \cdot \left. \frac{dm_{wl,ads}}{dh} \right|_h \quad (A.745)$$

Dabei ist  $h_1$  diejenige Steighöhe, von der die Desorption abgezweigt ist. Die Beziehung für die Hauptschleife erhält man einfach, wenn man die primäre Desorption bei dem Sättigungsfeuchtepotential abzweigen lässt ( $h_1 = h_{sat}$ ):

$$\begin{aligned} m_{wl,des}(h) &= m_{wl,prim\_des}(h, h_{sat}) \\ &= m_{wl,ads}(h) - (h - h_{sat}) \cdot \frac{dm_{wl,ads}}{dh}(h) \end{aligned} \quad (A.746)$$

Bei bekannter Desorption  $m_{wl,des}(h)$  ist dies ganz offensichtlich eine Differentialgleichung für die Adsorption.

Hogarth et al.(1988) verwenden die von Parlange abgeleiteten Beziehungen und die oben (Abschnitt A.3.1) bereits dargestellte Saugspannungskurve von Brooks und Corey (1964), um ein Hysteresis-Modell explizit auszudrücken. In Abbildung 231 sind die charakteristischen Kurven

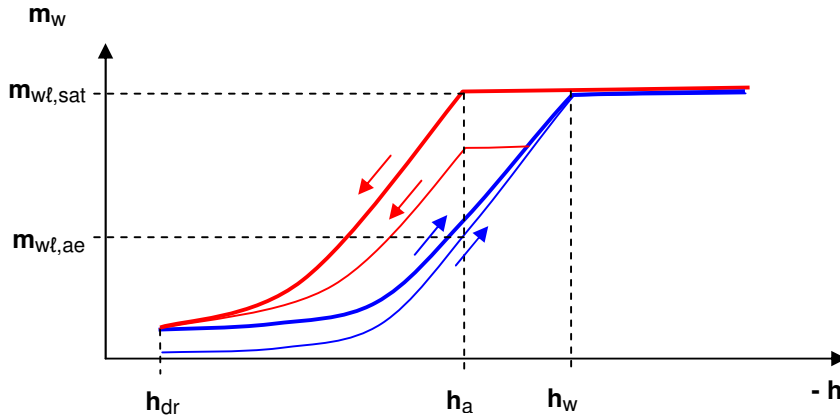


Abbildung 231. Schematische Darstellung der Sorptionskurven des Modells nach Hogarth et al. (1988, S.23, Fig.1). Dargestellt sind (von oben nach unten) die Hauptdesorption, eine primäre Desorption, die Hauptadsorption und eine Anfangsadsorption.

dieses Modells dargestellt.<sup>182</sup> Die interessierenden Kurven Hauptadsorption und Hauptdesorption sind dick gezeichnet. Es werden drei charakteristische Steighöhen benötigt: Der Lufteintrittspunkt  $h_{ae}$  („ $ae$ “ = air entry), bei welchem die Desorption nach unten abknickt, der Wassereintrittspunkt  $h_{we}$  („ $we$ “ = water entry) bei welchem die Adsorption die Sättigung erreicht, sowie die maximale Steighöhe  $h_{dry}$ , bei welcher der Probenkörper trocken ist und sich Hauptadsorption und Hauptdesorption treffen.

Für  $h > h_{ae}$  folgen die Kurven dem Potenzgesetz der Brooks und Corey-Gleichung. Zwischen  $h_{ae}$  und  $h_{we}$  folgen die Kurven einer Geradengleichung. Für  $h < h_{we}$  sind die Kurven konstant beim Sättigungswert  $m_{wl,sat}$ . In Pham et al.(2005, S.1556f., Gl.16,17) werden die folgenden relevanten Gleichungen angegeben.

Hauptdesorption:

$$m_{wl,des} = m_{wl,sat} \cdot \left( \frac{h_{ae}}{h} \right)^\lambda \cdot \left( \frac{1 + \lambda - \lambda \cdot \frac{h_{we}}{h}}{1 + \lambda - \lambda \cdot \frac{h_{we}}{h_{ae}}} \right); \quad h > h_{ae} \quad (A.747)$$

$$m_{wl,des} = m_{wl,sat}; \quad h \leq h_{ae}$$

Hauptadsorption:

$$m_{wl} = m_{wl,ae} \cdot \left( \left( \frac{h_{ae}}{h} \right)^\lambda + \frac{\lambda}{h_{dry}} \cdot \left( \frac{h_{ae}}{h_{dry}} \right)^\lambda \cdot (h - h_{we}) \right); \quad h \geq h_{ae}$$

$$m_{wl} = m_{wl,ae} \cdot \left( \left( 1 + \lambda - \lambda \cdot \frac{h}{h_{ae}} \right) + \frac{\lambda}{h_{dry}} \cdot \left( \frac{h_{ae}}{h_{dry}} \right)^\lambda (h - h_{ae}) \right) \quad h_{ae} \geq h \geq h_{we} \quad (A.748)$$

$$m_{wl} = m_{wl,sat} \quad h_{we} \geq h$$

<sup>181</sup> Die Arbeit von Parlange ist bei der Definition des Feuchtepotentials, von ihm als „ $\psi$ “ bezeichnet, etwas undurchsichtig. Hogarth bezeichnet in der Formel  $h$  als einen „positiven Wasserdruck im ungesättigten Medium“. Daher ist  $h$  also in der Tat mit der in Abschnitt 5.1.2 definierten positiven Steighöhe  $h$  zu identifizieren bzw. mit dem positiven Druck  $p_{suc}$  (und nicht mit dem Kapillardruck  $p_c$ , welcher im ungesättigten Medium negativ wird).

<sup>182</sup> In der originalen Darstellung von Hogarth et al. (1988) wird die Anfangsadsorption als Hauptadsorption interpretiert, die Hauptdesorption als primäre Desorption, die Hauptadsorption als sekundäre Adsorption usw.

mit

$$m_{wl,ae} = m_{wl,sat} / (1 + \lambda - \lambda \cdot (h_{we}/h_{ae})) \quad (\text{A.749})$$

### A.3.3. Hysteretische Zwischenkurven (Literatur)

#### A.3.3.1. Lineare Modelle (Hanks, 1969), (Time, 1998)

Das Modell von Hanks et al. (1969), beschrieben in Jaynes (1984/85, Modell „linear“), ist ein lineares Modell, in welchem die Zwischenkurven der Sorptionskurve durch Geraden angenähert werden. Dabei wird als Feuchtesorptionspotential die Steighöhe  $h$  verwendet. Es definiert die Steigung an einem Zwischenpunkt  $(m_{wl}, h)$ , welcher sich zwischen den Hauptkurven befindet, wie folgt:

prim. Adsorption:

$$\frac{dm_{wl,prim\_ads}}{dh}(m_{wl}, h) = \frac{m_{wl,ads}(h_1 + 1.2 \cdot \alpha) - m_{wl,des}(h_1)}{1.2 \cdot \alpha} \quad (\text{A.750})$$

prim. Desorption:

$$\frac{dm_{wl,prim\_des}}{dh}(m_{wl}, h) = \frac{m_{wl,ads}(h_1) - m_{wl,des}(h_1 - 1.8 \cdot \alpha)}{1.8 \cdot \alpha}$$

Dabei ist  $h_1$  derjenige Kapillardruck bzw. diejenige Steighöhe, bei welcher die primären Zwischenkurven von der Hauptkurve abzweigen. Die primäre Adsorptionskurve startet also am Punkt  $(m_{wl,des}(h_1), h_1)$  auf der Hauptdesorptionskurve und verläuft dann geradlinig mit der in der Formel angegebenen Steigung, bis sie die auf die Hauptadsorptionskurve stösst. Die primäre Desorptionskurve startet einem Punkt  $(m_{wl,ads}(h_1), h_1)$  auf der Hauptadsorptionskurve und verläuft geradlinig, bis sie auf die Hauptdesorptionskurve stösst. Die Steigung aller Zwischenkurven kann pauschal durch den gemeinsamen Fitparameter  $\alpha$  angepasst werden. Die Faktoren 1.2 und 1.8 in der Formel sind empirisch und führen dazu, dass die primäre Desorptionskurve steiler ist als die primäre Adsorptionskurve. Die Formel ist so konstruiert, dass in Bereichen mit niedrigerer Feuchte, wo die Hauptkurven flacher verlaufen, die berechnete Steigung für die Zwischenkurven geringer ist, d.h. auch sie verlaufen flacher. In höherfeuchten Bereichen mit steileren Hauptkurven verlaufen auch die Zwischenkurven steiler.

Time (1998, S.134f.) parametrisiert die hygroskopischen Zwischenkurven  $m_{wl}(\varphi)$  für das Material Holz ebenfalls mit einem linearen Modell. Time bezieht sich u.a. auf die Messungen von Peralta (1995a/b), sowie von Ahlgren (1972)<sup>183</sup> und stellt fest, dass die Sorptionskurven sehr gut durch gerade Linien angenähert werden können (Time, 1998, S.134, Tabelle 1). Dabei kann zunächst eine Region zwischen 0% und 75% RH betrachtet werden. Time ermittelt dort pauschal eine konstante Steigung bzw. Feuchtespeicherkapazität  $dm_{wl}/d\varphi$  der Zwischenkurven von Holz in der Grössenordnung von 0.11 bis 0.15. In der Region zwischen 75% RH und 94% RH kann ebenfalls eine konstante Steigung verwendet werden, diese ist jedoch grösser und beträgt 0.38 aufgrund der Messung von Ahlgren und 0.54 nach der Messung von Peralta. Time verwendet also konstante Steigungen in den beiden hygroskopischen Regionen. Wenn die Zwischenkurven den Grenzwert von 75% RH überqueren, machen sie einen Knick.

Ein Vorteil des Modells von Time gegenüber dem Modell von Hanks (1969) besteht darin, dass sich die Steigung direkt in Abhängigkeit des Wertepaares  $(m_{wl}, h)$  angeben lässt und der Punkt  $h_1$ , bei welchem die primären Sorptionskurven von der Hauptkurve abzweigen, nicht bekannt sein muss. Den gleichen Vorteil haben die nachfolgend dargestellten Steigungsmodelle.

#### A.3.3.2. Steigungsmodelle (Jaynes, 1984/85), (Clorius & Pedersen, 2003)

Von Jaynes wurde ein bekanntes Steigungsmodell entwickelt (Jaynes, 1984/85, Modell „Scal“). Es bestimmt die Steigung der Zwischenkurven aus den Steigungen von Hauptadsorption und

<sup>183</sup> Die Messungen von Ahlgren (1972) sind auch publiziert in dem Katalog von Hansen (1986).

Hauptdesorption. Als Feuchtepotential wird die Steighöhe  $h$  verwendet. Für jeden Punkt  $(m_{wl}, h)$  welcher sich zwischen den Hauptkurven befindet, kann die Steigung der Zwischenkurven wie folgt ermittelt werden:

$$\begin{aligned}\frac{dm_{wl,prim\_ads}}{dh} &= w_{ads}(m_{wl}, h) \cdot \frac{dm_{wl,ads}}{dh}, \quad \text{prim. Adsorption} \\ \frac{dm_{wl,prim\_des}}{dh} &= w_{des}(m_{wl}, h) \cdot \frac{dm_{wl,des}}{dh} \quad \text{prim. Desorption}\end{aligned}\tag{A.751}$$

Die Faktoren  $w_{ads}$ ,  $w_{des}$  geben an, wie sich die Steigung der Zwischenkurven (betrachtet werden nur die primäre Adsorption / Desorption) von derjenigen der Hauptkurven unterscheidet. Insofern die Zwischenkurven flacher verlaufen, müssen die Faktoren kleiner als Eins sein. Jaynes definiert:

$$\begin{aligned}w_{ads}(m_{wl}, h) &\equiv \frac{m_{wl,des}(h) - m_{wl}}{m_{wl,des}(h) - m_{wl,ads}(h)} \\ w_{des}(m_{wl}, h) &\equiv \frac{m_{wl} - m_{wl,ads}(h)}{m_{wl,des}(h) - m_{wl,ads}(h)}\end{aligned}\tag{A.752}$$

Qualitativ ergibt sich aus dieser Definition folgendes Verhalten der Zwischenkurven: Wenn bei der primären Adsorption der Punkt  $(m_{wl}, h)$  weit von der Hauptadsorption entfernt ist, dann wird der Faktor  $w_{ads}$  deutlich kleiner als Eins und die primäre Adsorptionskurve verläuft flach. Liegt der Punkt  $(m_{wl}, h)$  dicht bei der Hauptadsorption, liegt der Faktor  $w_{ads}$  dicht bei Eins und die primäre Adsorption schmiegt sich an die Hauptadsorption an. Entsprechendes gilt für die primäre Desorption. Das Steigungsmodell von Jaynes reproduziert also das reguläre Verhalten beim Modell unabhängiger Domänen (vgl. Abschnitt 5.1.5.2, Abbildung 126).

Das in Clorius und Pedersen (2003) beschriebene Steigungsmodell ist auf den hygroskopischen Bereich eingestellt, das Feuchtesorptionspotential ist die Luftfeuchte  $\varphi$ . Die Steigung  $dm_{wl}/d\varphi$  der primären Sorptionskurven ist wie folgt definiert.

Primäre Adsorption:

$$\begin{aligned}\frac{dm_{wl,prim\_ads}}{d\varphi}(m_{wl}, \varphi) &= \frac{0.1 \cdot (m_{wl} - m_{wl,ads})^2 \cdot \frac{dm_{wl,des}}{d\varphi} + (m_{wl} - m_{wl,des})^2 \cdot \frac{dm_{wl,ads}}{d\varphi}}{(m_{wl,des} - m_{wl,ads})^2}\end{aligned}\tag{A.753}$$

Primäre Desorption:

$$\begin{aligned}\frac{dm_{wl,prim\_des}}{d\varphi}(m_{wl}, \varphi) &= \frac{(m_{wl} - m_{wl,ads})^2 \cdot \frac{dm_{wl,des}}{d\varphi} + 0.1 \cdot (m_{wl} - m_{wl,des})^2 \cdot \frac{dm_{wl,ads}}{d\varphi}}{(m_{wl,des} - m_{wl,ads})^2}\end{aligned}\tag{A.754}$$

Die Formel ist etwas komplexer, aber es ergeben sich die gleichen qualitativen Eigenschaften, wie für das zuvor dargestellte Modell von Jaynes (1984/85). Die primäre Adsorption verläuft wiederum beim Abzweigen von der Desorption zunächst weitgehend flach (in diesem Falle 1/10 der Steigung der Desorption), dann schmiegt sie sich an die Hauptadsorption an. Entsprechendes gilt für die primäre Desorption: Flaches Abzweigen von der Adsorption, Anschmiegen an die Desorption.

### A.3.3.3. Unabhängige Domänen nach Mualem (1974), „Modell II“

Das „Modell II“ von Mualem (1974) geht von Tintenflaschenporen als Ursache der Hysteresis aus. Der Radius der Hauptpore wird mit  $\rho$  bezeichnet und der Radius der Zugangspore mit  $r$ . Ist die Zugangspore grösser oder gleich der Hauptpore, dann ist die Feuchtesorption nichthysteretisch. Ist die Zugangspore kleiner als die Hauptpore, dann ist die Feuchtesorption hysteretisch. Die Feuchteverteilungsfunktion ist in diesem Fall definiert durch

$$f(r, \rho) = d^2 m_{wl} / (dr \cdot d\rho) \quad (\text{A.755})$$

Wie im Haupttext beschrieben, wird Ähnlichkeitshypothese aufgestellt in Form einer unabhängigen Grössenverteilung von Hauptpore und Zugangspore, welche dann lautet (Mualem, 1974, Gl.4):

$$f(r, \rho) = h(r) \cdot l(\rho) \quad (\text{A.756})$$

Dies bedeutet, dass die Zugangsporen eine Grössenverteilung haben, welche unabhängig von der Grösse der Hauptporen ist, vor der sie sich befinden, und dass umgekehrt die Grössenverteilung der Hauptporen unabhängig von der Grösse der Zugangsporen ist. Mualem zeigt dann, wie sich mit Hilfe dieser Annahme die Funktionen  $h(r)$ ,  $l(\rho)$  und somit die Feuchteverteilung  $f(r, \rho)$  allein aus der Hauptadsorption  $m_{wl,ads}$  und der Hauptdesorption  $m_{wl,des}$  bestimmen lässt. Damit ist das Modell parametrisiert und alle weiteren Sorptionskurven lassen berechnen. Insbesondere kann man die primären Zwischenkurven von Ad- und Desorption direkt als Funktion der Hauptkurven angeben (Mualem, 1974, Gl.17,19): Primäre Desorption ab  $\psi_1$ :

$$\begin{aligned} m_{wl,prim_{des}}(\psi_1, \psi) &\equiv m_{wl} \left( {}_0^{\psi_1} \psi \right) \\ &= m_{wl,ads}(\psi) + \frac{m_{wl,ads}(\psi_1) - m_{wl,ads}(\psi)}{m_{wl,sat} - m_{wl,ads}(\psi)} \cdot (m_{wl,des}(\psi) - m_{wl,ads}(\psi)) \end{aligned} \quad (\text{A.757})$$

Primäre Adsorption ab  $\psi_1$ :

$$\begin{aligned} m_{wl,prim_{ads}}(\psi_1, \psi) &= m_{wl} \left( \psi_{sat}^{\psi_1} \psi \right) \\ &= m_{wl,ads}(\psi) + \frac{m_{wl,sat} - m_{wl,ads}(\psi)}{m_{wl,sat} - m_{wl,ads}(\psi_1)} \cdot (m_{wl,des}(\psi_1) - m_{wl,ads}(\psi_1)) \end{aligned} \quad (\text{A.758})$$

Als Feuchtepotential  $\psi$  ist hier nun wieder eine beliebige Grösse ( $\varphi$ ,  $p_c$ ,  $pC$ ,  $h \dots$ ) zulässig.

### A.3.3.4. Abhängige Domänen nach Mualem (1984)

Als letztes Beispielmodell soll das Modell abhängiger Domänen vom Mualem (1984) angegeben werden, welches auch in den Modellvergleichen von Viaene et al.(1994) und von Pham et al.(2005) evaluiert wird.

Dieses Modell geht davon aus, dass bei der Desorption nicht alle Poren entleert werden, sondern dass aufgrund von Netzwerkeffekten der Luftzutritt blockiert ist. Wie im Haupttext (Abschnitt 5.1.6) beschrieben, wird hierzu eine Korrekturfunktion  $P_d$  eingeführt, welche für die Desorption wie folgt definiert ist:

$$P_d(m_{wl,des}(\psi)) = \frac{m_{wl,sat} - m_{wl,des}(\psi)}{m_{wl,0,sat} - m_{wl,0,des}(\psi)} \equiv \frac{\Delta m_{wl}}{\Delta m_{wl,0}} \quad (\text{A.759})$$

$\psi$  ist dabei ein beliebig gewähltes Feuchtepotential.  $m_{wl,0}$  bezeichnet den Feuchtegehalt, welcher sich einstellen würde, wenn kein Netzwerkeffekt vorhanden wäre.  $m_{wl}$  bezeichnet den wirklichen Feuchtegehalt, welcher etwas grösser ist, da aufgrund des Netzwerkeffektes einige Poren nicht nach aussen trocknen können. Für die primäre Desorption ab  $\psi_1$  ergibt sich analog:

$$\begin{aligned} P_d(m_{wl,prim\_des}(\psi_1, \psi)) \\ = \frac{m_{wl,prim\_des}(\psi_1) - m_{wl,prim\_des}(\psi_1, \psi)}{m_{wl,prim\_des}(\psi_1) - m_{wl,prim\_des}(\psi_1, \psi)} \equiv \frac{\Delta m_{wl}}{\Delta m_{wl,0}} \end{aligned} \quad (A.760)$$

Es wird angenommen, dass die Korrekturfunktion  $P_d(m_{wl})$  eine universelle Funktion ist, welche nur vom Feuchtegehalt abhängt und welche bei Hauptdesorption sowie bei primären Desorptionskurven identisch ist. Dieser Ansatz führt zu einer etwas undurchsichtigen Nomenklatur, z.B. bei Mualem (1984) und Pham et al.(2005) und soll daher etwas genauer erläutert werden. Es gibt zum einen die „Physiker-Konvention“, in welcher eine Funktion dadurch hinreichend definiert wird, welche Grössen sie ineinander umrechnet.  $P_d(m_{wl,des})$  beschreibt beispielsweise die Blockade des Porennetzwerks bei einer Desorption.  $P_d(m_{wl,prim\_des})$  beschreibt die Blockade des Porennetzwerkes bei einer primären Desorption. Zum anderen gibt es die „Mathematiker-Konvention“, nach welcher eine Funktion eine allgemeine Umrechnungsvorschrift zwischen zwei Zahlen bzw. Vektoren  $x, y$  ist. Hat man eine Funktion, z.B.  $P_d-m_{wl,des} : x \rightarrow y$  definiert, kann man beliebige Argumente für die Umrechnung einsetzen, also auch solche, die nach der Physiker-Konvention eigentlich gar nicht existieren. So kann man z.B. den Ausdruck  $P_d-m_{wl,des}(m_{wl,prim\_des})$  berechnen. Die Behauptung, dass die Korrekturfunktion  $P_d(m_{wl})$  eine universelle Funktion ist, schreibt sich in der Mathematiker-Konvention ganz einfach:<sup>184</sup>

$$P_d-m_{wl,des} = P_d-m_{wl,prim\_des} \equiv P_d-m_{wl} \quad (A.761)$$

Das Modell soll mit den zwei Hauptkurven  $m_{wl,ads}$  (Adsorption) und  $m_{wl,des}$  (Desorption) parametrisiert werden. Es werden wieder Tintenflaschenporen angenommen. Nun müssen nicht nur die Verteilungsfunktionen  $h(r)$  und  $l(\rho)$  hergeleitet werden, wie bei dem zuvor (Abschnitt A.3.3.3) dargestellten Modell II von Mualem (1974), sondern auch noch die Korrekturfunktion  $P_d(m_{wl})$ . Zur Parametrisierung dieser drei Funktionen sind Adsorption und Desorption aber nicht ausreichend. Zur Lösung des Problems wurden unterschiedliche Wege beschritten. Entweder, es wurde eine zusätzliche Zwischenkurve für die Parametrisierung berücksichtigt (Mualem & Dagan, 1975), (Mualem & Miller, 1979). Oder es wird eine starke Ähnlichkeitshypothese gemacht. Nach Mualem (1984, S.285) wird wieder die gleiche Hypothese verwendet, wie beim Modell von

<sup>184</sup> In der Originalpublikation von Mualem (1984, S.285, Gl.6) wird diese Gleichung geschrieben als

$$P_d(\theta) = \bar{P}_d(\theta_d)$$

dem entspricht in der Mathematiker-Konvention:

$$P_d-m_{wl} = P_d-m_{wl,des}$$

Mualem (1977), siehe Abschnitt A.3.2.1:<sup>185</sup>

$$h(r) = l(\rho) \quad (\text{A.762})$$

Die Grössenverteilung der Hauptporen und die Grössenverteilung der Zugangsporen sind identisch. Dann lässt sich das Modell alleine durch Hauptadsorption und Hauptdesorption parametrisieren. Die Korrekturfunktion  $P_d(m_{wl})$  ergibt sich aus der Hauptdesorption  $m_{wl,des}$  (Mualem, 1984, S.285, Gl.6):

$$P_d(m_{wl,des}(\psi)) = \frac{m_{wl,sat} \cdot (m_{wl,sat} - m_{wl,des}(\psi))}{(m_{wl,sat} - m_{wl,ads}(\psi))^2} \quad (\text{A.763})$$

Zu der Hauptdesorptionskurve  $m_{wl,des}(\psi)$  sei die Umkehrfunktion wie folgt definiert:

$$m_{wl,des}^{-1}(\psi) \equiv \psi_{des}(m_{wl}) \quad (\text{A.764})$$

Damit lässt sich die Korrekturfunktion  $P_d$  schliesslich unabhängig von  $\psi$  als universale Funktion des Feuchtegehaltes wie folgt schreiben:

$$P_d(m_{wl}) = \frac{m_{wl,sat} \cdot (m_{wl,sat} - m_{wl})}{(m_{wl,sat} - m_{wl,ads}(\psi_{des}(m_{wl})))^2} \quad (\text{A.765})$$

Nachdem die Korrekturfunktion bekannt ist, ergibt sich die primäre Desorption als implizite Gleichung  $m_{wl}(\psi) = f(\psi, m_{wl}(\psi))$  nach Mualem (Gl.8):

$$\begin{aligned} m_{wl,prim\_des}(\psi_1, \psi) &\equiv m_{wl} \left( {}_0^{\psi_1} \psi \right) \\ &= m_{wl,ads}(\psi_1) - P_d \left( m_{wl,prim\_des}(\psi_1, \psi) \right) \cdot (m_{wl,sat} - m_{wl,ads}(\psi)) \\ &\quad \cdot (m_{wl,ads}(\psi_1) - m_{wl,ads}(\psi)) / m_{wl,sat} \end{aligned} \quad (\text{A.766})$$

<sup>185</sup> In der Literatur ist diese Ähnlichkeitshypothese etwas undurchsichtig dargestellt. Zunächst beschreibt Mualem (1979), dass sich die Grössenverteilung  $l(\rho)$  der Poren direkt (wie im nichthysteretischen Fall) aus der Adsorptionskurve entnehmen lässt, da per Annahme des Tintenflaschenmodells die Adsorption nicht behindert ist und da auch der Netzwerkeffekt mit der Funktion  $P_d$  sich nur auf die Desorption bezieht. Konkret ergibt sich (Mualem, 1979, S.1069, Gl.3 & 6):

$$L(\rho) = \int_0^\rho l(\rho') \cdot d\rho' = \frac{1}{\sqrt{m_{wl,sat}}} \cdot m_{wl,ads}(\psi(\rho))$$

Erst wenn die starke Ähnlichkeitshypothese nach Mualem (1977) gemacht wird,

$$h(r) = l(\rho)$$

kommt man zu der von Mualem (1984, S.285, Gl.3) und Pham et al. (2005, S.1553, Fig.6) angegebenen zusätzlichen Gleichung:

$$H(r) = \int_0^r h(r') \cdot dr' = \frac{1}{\sqrt{m_{wl,sat}}} \cdot m_{wl,ads}(\psi(r))$$

Die Feuchteverteilung bzw. Porengrössenverteilung ergibt sich dann für die Modelle mit der starken Ähnlichkeitshypothese (Mualem, 1977), (Mualem, 1984) zu

$$f_{m_{wl}}(r, \rho) = \frac{1}{m_{wl,sat}} \cdot m_{wl,ads}(\psi(r)) \cdot m_{wl,ads}(\psi(\rho))$$



Im ersten Iterationsschritt kann als Argument der Funktion  $P_d$  der Feuchtegehalt  $m_{wl,prim\ des,0}(\psi_1, \psi)$  aus dem expliziten Modell von Mualem (1974) übernommen werden. Die primäre Adsorption ist gegeben nach Mualem (Gl.9):

$$\begin{aligned} m_{wl,prim\_ads}(\psi_1, \psi) &= m_{wl}(\psi_{sat}, \psi_1) \\ &= m_{wl,des}(\psi_1) + P_d(m_{wl,des}(\psi_1)) \cdot (m_{wl,sat} - m_{wl,ads}(\psi_1)) \\ &\quad \cdot (m_{wl,ads}(\psi) - m_{wl,ads}(\psi_1)) / m_{wl,sat} \end{aligned} \quad (A.767)$$

Das Modell von Mualem (1984) mit seiner starken Ähnlichkeitshypothese ist wohl das am einfachsten anwendbare Modell abhängiger Domänen. Leider ergeben sich nur dann analytische Ausdrücke für die Korrekturfunktion  $P_d$  und die primären Zwischenkurven, wenn es auch analytisch möglich ist, die Umkehrfunktion  $\psi_{des}(m_{wl})$  der Desorptionskurve  $m_{wl,des}(\psi)$  zu bilden. Das Verfahren ist daher auf einfachere Funktionsdarstellungen der Sorptionshauptkurven beschränkt oder es erfordert eine numerische Berechnung.

#### A.3.4. Hysteresis-Modelle im Vergleich

In diesem Anhang werden die Ergebnisse drei Reviews von Jaynes (1984/85), Viaene et al. (1994) und Pham et al. (2005) zu Hysteresis-Modellen dargestellt.

Als Messgrundlage dienen in der Regel überhygroskopische Sorptionskurvensysteme welche durch Messungen mit hängender Wassersäule an Böden durchgeführt werden. Siehe z.B. die Beschreibung von Viaene et al. (1994, S.350).<sup>186</sup> Nimmt man eine typische maximale Steighöhe von  $h = 150$  cm an, dann entspricht dies  $p_{suc} = 15$  kPa bzw. einer minimalen Luftfeuchte  $\varphi = 99.989\%$  RH (Abschnitt 5.1.2).

Hygroskopische Sorptionskurvensysteme - durch Klimakammer- oder Exsikkatormessungen ermittelt - liegen zwischen 0 und 98% RH. Überhygroskopische Sorptionskurvensysteme - sofern nur durch Steighöhenexperimente ermittelt - liegen zwischen ca. 99.989% RH und 100% RH. In diesem offensichtlich sehr kleinen Luftfeuchteintervall wird dennoch bei typischen porösen Materialien wie z.B. Böden ein grosser Teil der gesamten Feuchte  $m_{wl,sat}$  gespeichert. Die Lücke zwischen 98% RH und 99.989% RH muss durch Druckplattenmessungen ausgefüllt werden. Über den gesamten Feuchtebereich hinweg existieren demgegenüber nur gemessene Desorptionskurven, siehe z.B. Scheffler (2008), und keine Sorptionskurvensysteme.

Die Kurvenanpassung erfolgt überwiegend mit der Methode der kleinsten Quadrate statt (Anhang A.3.5). Viaene et al. verwenden kleinste Quadrate, Pham et al. sprechen von einem „Best fit“.<sup>187</sup> Für die Bewertung des Ergebnisses (Abweichung Modell-Messwert) setzen die unterschiedlichen Autoren als Maß die kleinsten Quadrate ( $msq$ ), die Absolutwerte ( $AAD$ ), gewichtete Absolutwerte ( $APD$ ) und das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  ein; natürlich wird die Güte der Anpassung auch visuell bewertet.<sup>188</sup> Zu den unterschiedlichen Maßen siehe ebenfalls Anhang A.3.5. Nach Viaene et al. (1994, S.352, Tabelle 3) und Pham et al. (2005, Tabelle 3/4, 5/6), ergeben sich für unterschiedliche

<sup>186</sup> Die experimentellen Beispiele bei Jaynes (1984/85, S.294f., Fig.3,4) zeigen Kurven mit Steighöhen von  $h = 0 - 60$  cm, die Beispiele bei Viaene et al. (1994, S.353, Fig.2) haben Steighöhen von  $h = 0 - 150$  cm, die Beispiele bei Pham et al. (2005, S.1558ff., Fig.9-16) zeigen Saugspannungen  $p_{suc} = 0 - 45$  kPa, entsprechend  $h = 0 - 450$  cm.

<sup>187</sup> Genauer: Viaene et al. (1994, S.349) verwenden für die Anpassung der Sorptionskurven an Messpunkte den „Marquardt-Algorithmus“, dieser beruht wie auch der Gauss-Newton-Algorithmus auf Minimierung der kleinsten Quadrate (Wikipedia, 2009, „Levenberg-Marquardt-Algorithmus“, „Gauss-Newton-Verfahren“). Pham et al. (2005, S.1561) geben bei den unterschiedlichen Modellkurven lediglich an, einen „best-fit“ gemacht zu haben. Sie verwenden teilweise die eingescannten Messkurven der Originalautoren als Datenreihen.

<sup>188</sup> Speziell Viaene et al. betrachten bei der Beurteilung der Modelle noch weitere Variationen: Beispielsweise kann eine vorhergesagte Hauptadsorption auch als primäre Adsorption angesehen werden. Oder: Unterschiedliche viele Kurven werden für die Anpassung von Messung und Modell verwendet. Auch die normalerweise vorhergesagten Zwischenkurven kann man in Parameteroptimierung mit einbeziehen.



Maße leicht unterschiedliche Bewertungen der Hysteresis-Modelle; der Grössenordnung nach ist die Einschätzung jedoch davon unabhängig.

Es ergeben sich zusammengefasst folgende Bewertungen:

- Jaynes untersucht vier Modellen zur Vorhersage der Zwischenkurven aus den Hauptkurven. Er findet, dass alle das Verhalten der Zwischenkurven gut beschreiben (der Grössenordnung nach etwa gleiche absolute Abweichung  $AAD$ ). Visuell sieht man jedoch, dass das Modell unabhängiger Domänen mit schwacher Ähnlichkeitshypothese (Mualem, 1974) und das in der Arbeit neu vorgestellte Steigungsmodell (Jaynes, 1984/85) die Kurvenform der Zwischenkurven besser wiedergeben, als das lineare Modell (Hanks et al., 1969). Zwei weitere wesentliche Aspekte werden jedoch von Jaynes eingebracht: (1) Bei Domänenmodellen müssen die ganzen Umkehrpunkte zwischen den Ad- und Desorptionen mit gespeichert werden, sie sind schwerer zu implementieren und daher für die direkte Verwendung von numerischen Simulationen bei wechselnden Klimarandbedingungen weniger geeignet. (2) Wenn einheitliche Adsorptions- und Desorptionszwischenkurven angenommen werden, kommt es zu einem Driften des Feuchtegehaltes bei oszillierender Randbedingung  $\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_1 - \varphi_2 \dots$  (vergleiche Abschnitt 5.1.5.2, Abbildung 128). Hier ist es am besten, wenn Ad- und Desorptionszwischenkurven die gleiche Steigung haben. Aus seiner Sicht hält Jaynes damit das lineare Modell (Hanks et al., 1969) für am besten geeignet.

- Viaene et al. untersuchen 6 unterschiedliche Modelle, darunter die beiden nach Jaynes besten Modelle: Unabhängige Domänen (Mualem, 1974) und Linear (Hanks et al., 1969). Zusätzlich betrachten sie zwei Domänenmodelle mit starker Ähnlichkeitshypothese, welche nur einen Zweig (Hauptadsorption oder Hauptdesorption) für die Parametrisierung benötigen (Hogarth, 1988), (Mualem, 1977). Zusätzlich wird noch das Modell abhängiger Domänen mit starker Ähnlichkeitshypothese betrachtet: Mualem (1984). Da zusätzlich der Effekt abhängiger Domänen parametrisiert werden muss (Korrekturfunktion  $P_d$ ), werden beide Zweige (Ad- und Desorption benötigt).

Wie oben dargestellt, werden sehr viele unterschiedliche Auswertungsverfahren eingebracht. Im grossen und ganzen ergibt sich (Viaene et al., S.352, Tabelle 3, Fall 1+2): Das Modell Mualem (1974) schneidet am besten ab, gefolgt von Mualem (1984). Durch die Berücksichtigung abhängiger Domänen wird die Vorhersage im Durchschnitt also nicht besser. Das lineare Modell von Hanks et al. schneidet nicht so gut wie bei Jaynes. Hierzu bemerken Viaene et al., dass bei Jaynes die Steigungen wohl doch an gemessene Zwischenkurven angepasst wurden. Am schlechtesten sind die Modelle mit starker Ähnlichkeitshypothese, wobei Hogarth et al. besser abschneidet als das Schlusslicht Mualem (1977). Insgesamt sind die Domänenmodelle mit schwacher Ähnlichkeitshypothese am besten, gefolgt von den empirischen Modellen, die Modelle mit starker Ähnlichkeitshypothese sind am schlechtesten.

- Pham et al. recherchieren 29 Modelle. Sie machen zwei getrennte Vergleiche: Zum ersten werden wie bei den anderen Autoren 5 Modelle zur Vorhersage von Zwischenkurven verglichen. Zum zweiten werden 5 Modelle zur Vorhersage einer fehlenden Hauptkurve verglichen. Bei den Zwischenkurvenmodellen werden die beiden besten nach Viaene et al. ausgewählt: Mualem (1974) und Mualem (1984), also unabhängige und abhängige Domänen. Dann werden zwei weitere Modelle von Mualem ausgewählt, die mit einer zusätzlichen gemessenen Scanning-Kurve parametrisiert werden: Mualem (1984b) mit unabhängigen Domänen und Mualem (1979) mit abhängigen Domänen. Schliesslich wird noch das Modell von Hogarth (1988) betrachtet.

Es ergibt sich (Pham et al., S.1561): Das mit einer zusätzlichen Scanning-Kurve parametrisierte Modell abhängiger Domänen (Mualem, 1979) ist nun das zweitbeste Modell. Das Modell Mualem (1974) ist aber unverändert am besten. Die übrigen Modelle folgen.

Für die Vorhersage einer fehlenden Hauptkurve werden u.a. folgende Modelle verglichen: Mualem (1977), Hogarth et al. (1988), Mualem (1984b), sowie zwei eigene Modelle: Parallelverschiebung (Feng, Fredlund, 1999), 2-Punkt-Parallelverschiebung (Pham et al.,

2003, 2005).<sup>189</sup> Die Modelle benötigen für die Vorhersage der Hauptadsorption alle die Hauptdesorption. Bei der Evaluierung (Pham et al., S.1559, Tab. 3, 4) ergibt sich insgesamt: Die Vorhersage wird umso besser, je mehr zusätzliche Informationen über die fehlende Kurve verfügbar sind, und zwar unabhängig vom Modell: Am besten schneidet das 2-Punkt-Parallelverschiebungsmodell ab, es benötigt jedoch 2 Punkte auf der Adsorption. Am zweitbesten schneidet das Modell Mualem (1984b) ab, es benötigt jedoch eine zusätzliche gemessene Zwischenkurve. Am schlechtesten schneiden die Modelle Hogarth (1988) und Mualem (1977) ab, die aufgrund ihrer starken Ähnlichkeitshypothese keine zusätzlichen Informationen benötigen.

Pham et al. kommen schliesslich auf die Idee, pauschal für den Abstand und für das Steigungsverhältnis der Hauptkurven typische empirische Werte zu ermitteln. Aus den 34 untersuchten Sorptionskurvensystemen geben sie für die Materialgruppen „sand“, „sandy loam“, „silt & clay loam“, „compacted silt & compacted sand“ solche typischen Werte an (Pham et al., S 1564, Tab.8).

### A.3.5. Anpassung von Modellkurven an Messpunkte

Die Anpassung von Modell-Sorptionskurven (siehe Anhang A.3.1) an Messpunkte ist mathematisch ein Regressionsproblem (Wikipedia, 2009, „regression analysis“). Das bedeutet, es existiert eine Modellfunktion  $f$ :

$$y_i = f(x_{1i}, x_{2i}, \dots, \beta_1, \beta_2, \dots) + \varepsilon_i \quad (\text{A.768})$$

Die Funktion  $f$  hängt von mehreren unabhängigen Variablen  $x_1, x_2 \dots$  ab. Der Index  $i$  bezeichnet mehrere Messungen.  $\beta_1, \beta_2 \dots$  sind die Parameter der Funktion, nachfolgend einfach als „ $\beta$ “ zusammengefasst. Unter der Hypothese, dass die Modellfunktion den richtigen Zusammenhang beschreibt, ist  $\varepsilon_i$  der verbleibende Messfehler. Im hier vorliegenden Fall ist  $f$  die Modell-Sorptionskurve mit den Modell-Parametern  $\beta$ . Es gibt nur eine unabhängige Variable, nämlich die relativen Feuchten  $x_i = 0\% \text{ RH}, 35\% \text{ RH} \dots$ . Die  $y_i$  sind die zugehörigen, gemessenen Feuchtegehalte. Die Mathematiker-Nomenklatur identifiziert man demnach wie folgt mit dem hier vorliegenden Anwendungsfall:

$$\begin{aligned} x_i &= \varphi_i \\ y_i &= m_{wl, meas, i} \\ f(x_i, \beta) &= m_{wl, calc, i}(\varphi_i, \beta) \end{aligned} \quad (\text{A.769})$$

Der Sonderfall linearer Regression liegt vor, wenn die Funktion  $f$  linear ist in den Parametern  $\beta$ , nicht unbedingt jedoch in  $x$ . Die in Abschnitt 5.3.1 verwendete Polynomfunktion als Fitfunktion:  $C_1 + C_2 \cdot x + C_3 \cdot x^{n_3}$  ist z.B. linear in  $C_1, C_2$  und  $C_3$ , nicht jedoch in  $n_3$ . Eine Vereinfachung von dieser Funktion stellt die bekannte lineare Regressionsgerade dar:  $C_1 + C_2 \cdot x$ . Diese ist linear in den Parametern  $C_1$  und  $C_2$  und ausserdem noch im Funktionsargument  $x$ . Wegen der Linearität in  $x$  ist es eine Gerade und wegen der Linearität der Parameter wird sie durch „lineare“ Regression bestimmt. Nach dem sogenannten „Gauss-Markov-Theorem“ gilt (Wikipedia, 2008, „Least Squares“): Wenn die  $x_i$  repräsentativ sind (etwa gleiche Intervalle), wenn die Fehler  $\varepsilon_i$  nicht von den  $x_i$  abhängen, wenn sie unkorreliert sind und alle die gleiche Standardabweichung haben, dann liefert das Minimum der Summe der quadratischen Abweichungen oder der mittleren quadratischen Abweichungen ( $msq = \text{mean squares}$ ) die beste Schätzung für die Parameter  $\beta_i$ :

$$\text{minimum}(msq) \equiv \text{minimum}_{\beta_1^*, \beta_2^*, \dots} \left( \frac{1}{N} \sum_i (y_i - f(x_i, \beta_i^*))^2 \right) \quad (\text{A.770})$$

<sup>189</sup> Die etwas umständlichen Originalbezeichnungen in (Pham et al., 2005) lauten: „Vereinfachung des Feng und Fredlund Modells 1999“ für das Parallelverschiebungsmodell und „Feng und Fredlund Modell (1999) mit Verbesserungen von Pham, Fredlund und Barbour (2003)“

Die ermittelten Parameter  $\beta^*$  sind aufgrund der Endlichkeit der Stichprobe nicht ganz identisch mit den wahren Parametern  $\beta$ .<sup>190</sup>

Bei linearer Regression ergibt sich aus der Minimumbedingung ein Ausdruck für die Parameter  $\beta$  zusammen mit den  $x_i$  und den  $y_i$  in Form einer Matrixgleichung. Bei nichtlinearer Regression muss das Minimumproblem bezüglich der Parameter numerisch gelöst werden. Auch dort ergeben sich spezielle Verfahren, wenn z.B. die Ableitungen  $\partial f(x, \beta) / \partial \beta$  explizit gegeben sind (Gauss-Newton-Iteration der Parameter  $\beta$ ). Letztendlich machen aber alle Verfahren das Gleiche, nämlich eine Minimierung der  $msq$  bezüglich der Parameter  $\beta$ .<sup>191</sup>

Im hier vorliegenden Fall waren viele ganz unterschiedliche Modell - Sorptionsfunktionen anzupassen. Daher wurde pauschal der allgemeinste Fall angenommen: Nichtlineare Regression und keine expliziten Ableitungen  $\partial f(x, \beta) / \partial \beta$ . Die Konvergenz ist gut, wenn nicht mehr als drei Parameter auf einmal geschätzt werden und wenn eine vernünftige Anfangsschätzung  $\beta_0$  vorliegt (vorgängige manuelle Kurvenanpassung). In dem Programm von Grothmann (2010) bietet sich dazu das numerische „Nelder-Mead“-Verfahren an.

Für die Einschätzung der Abweichung von Messung und Fitfunktion können mehrere unterschiedliche Maße verwendet werden. Natürlich kann man die quadratischen Abweichungen selber nehmen. In dieser Arbeit werden nur die mittleren quadratischen Abweichungen ( $msq$  = mean squares) betrachtet:

$$msq = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N (m_{wl, meas, i} - m_{wl, calc, i})^2 \quad (A.771)$$

Viaene et al.(1994, S.351) verwenden bei der Bewertung der Hysteresis-Modelle u.a. die quadratische Standardabweichung ( $sd$  = standard deviation):

$$sd \equiv \frac{1}{N - N_{par}} \sum_{i=1 \dots N} (m_{wl, calc, i} - m_{wl, meas, i})^2 \quad (A.772)$$

Bei der quadratischen Standardabweichung wird nicht durch die Zahl  $N$  der Messungen dividiert, sondern es wird noch die Zahl  $N_{par}$  der unabhängigen Fitparameter abgezogen.<sup>192</sup> Man muss unterscheiden: Summe der Quadrate ( $ssq$ ): Keine Normierung. Mittlere quadratische Abweichung ( $msq$ ): Normiert auf Anzahl der Messungen. Quadratische Standardabweichung ( $sd$ ): Normiert auf (Anzahl der Messungen - Anzahl unabhängiger Parameter).

Pham et al.(2005, S.1555) bewerten die Hysteresis-Modelle u.a. mit der absoluten prozentualen Abweichung ( $APD$  = absolute percentage deviation):

$$APD = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \left| \frac{m_{wl, calc, i} - m_{wl, meas, i}}{m_{wl, meas, i}} \right| \cdot 100\% \quad (A.773)$$

<sup>190</sup> Die Messung beinhaltet nur endlich viele Stichproben. Die mit kleinsten Quadraten berechneten Parameter  $\beta_i^*$  haben eine Wahrscheinlichkeitsstreuung, bedingt durch die Streuung der Messung. Das Gauss-Markov-Theorem behauptet, dass die Standardabweichung der berechneten Parameter  $\beta_i^*$  gegenüber den wahren Parametern  $\beta_i$  minimal ist. Falls man nahe der Lösung  $f$  linear nähern kann:  $f(x, \beta) = f(x, \beta_0) + df/d\beta \cdot (\beta - \beta_0)$  und falls die Fehler  $\epsilon_i$  normalverteilt sind (oder falls nach dem zentralen Grenzwertsatz (Abschnitt A.1.9.3) eine sehr grosse Zahl von Messungen vorliegt) dann streuen die berechneten Parameter  $\beta_i^*$  ebenfalls normalverteilt. Die Verteilung ist somit symmetrisch und ihr Maximum liegt bei den wahren Parametern  $\beta_i$ ; damit erfüllen die  $\beta_i^*$  dann auch das bekannte „Maximum-Likelihood“-Kriterium (Wikipedia, 2009, „maximum likelihood“).

<sup>191</sup> In Sonderfällen werden auch andere Grössen minimiert. Nach Wikipedia (2009, „Regression analysis“) werden die Parameter üblicherweise mit der Methode der kleinsten Quadrate geschätzt, es werden jedoch noch eine „Bayesian Regression“, eine „quantile Regression“ mit Minimierung der Absolutwerte sowie eine „nonparametric Regression“ erwähnt.

<sup>192</sup> Bei der Anpassung an die Messwerte durch Optimierung der Parameter wird nicht nur die Fitfunktion an die wahre Funktion angenähert, sondern es wird (unbeabsichtigt) auch noch der Einfluss der statistischen Variationen  $\epsilon_i$  berücksichtigt. Es ist davon auszugehen, dass pro Parameter eine statistische Abweichung  $\epsilon_i$  entfernt wird. Daher muss bei der Berechnung der durchschnittlichen Standardabweichung durch  $N - N_{par}$  geteilt werden und nicht einfach durch  $N$ .

In der APD werden Abweichungen bei kleinerem Feuchtegehalt stärker gewichtet. Viaene et al.(1994) und Jaynes (1984/85) geben stattdessen eine absolute Abweichung an ( $AAD$  = absolute average deviation). Dabei werden die Differenzen nicht auf den Feuchtegehalt normiert:

$$AAD = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N |m_{wl,calc,i} - m_{wl,meas,i}| \quad (A.774)$$

Weiterhin geben sowohl Pham et al. als auch Viaene et al. den quadratischen Korrelationskoeffizienten  $R^2$  nach Pearson an.<sup>193</sup> Dieser Ausdruck beschreibt die Korrelation der berechneten Feuchtegehalte  $m_{wl,calc,i}$  und der gemessenen Feuchtegehalte  $m_{wl,meas,i}$ . Bei positiver linearer Abhängigkeit (welche ja zu erwarten ist:  $m_{wl,calc,i} = +1 \cdot m_{wl,meas,i}$ ) ist der Korrelationskoeffizient Eins. Bei grossen Fehlern  $\epsilon_i$ , ungünstig berechneten Parametern  $\beta^*$  oder einer ungeeigneten Modellfunktion wird  $R$  kleiner als Eins. Man kann zeigen, dass der quadratische Korrelationskoeffizient  $R^2$  identisch ist mit dem Bestimmtheitsmass. Dessen allgemeinste Definition lautet (Wikipedia, 2009, „coefficient of determination“):

$$\begin{aligned} R^2 &= \frac{msq_{tot} - msq_{err}}{msq_{tot}} \\ &= \frac{\sum_i (y_i - \bar{y})^2 - \sum_i (y_i - f(x_i, \beta^*))^2}{\sum_i (y_i - \bar{y})^2}; \quad \bar{y} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1..N} y_i \\ &= \frac{\sum_i (m_{wl,meas,i} - \overline{m_{wl}})^2 - \sum_i (m_{wl,meas,i} - m_{wl,calc,i})^2}{\sum_i (m_{wl,meas,i} - \overline{m_{wl}})^2}; \\ &\quad \left| \overline{m_{wl}} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1..N} m_{wl,meas,i} \right. \end{aligned} \quad (A.775)$$

Die totale Variation  $msq_{tot}$  der Messwerte  $y_i$  (ohne Kenntnis der Modellfunktion, d.h. ohne Kenntnis der Abhängigkeit von den  $x_i$ ) ist gegeben durch ihre quadratische Abweichung vom gemessenen Mittelwert. Der nicht erklärte Anteil  $msq_{err}$  der Variation ist die quadratische Abweichung der Messwerte  $y_i$  vom Vorhersagewert  $f(x_i, \beta)$ . Die Differenz von beiden wird als vorhergesagter Anteil interpretiert. Anschaulich bedeutet z.B.  $R^2 = 0.7$ , dass der Messwert zu 70% durch die Modellfunktion vorhergesagt („bestimmt“) werden kann, der Rest ist Abweichung.

Bei einer noch genaueren Betrachtung müsste man eigentlich noch die Hypothese prüfen, d.h. die Behauptung, dass  $f(x, \beta)$  die „wahre“ Kurve ist, bzw. die Modell-Sorptionsisotherme  $m_{wl}(\varphi)$  das wahre Feuchtesorptionsverhalten beschreibt. Aufgrund der statistischen Messfehler  $\epsilon_i$  ist selbst bei Zugrundelegung der wahren Kurve  $R^2 < 1$ . Es können in diesem Fall nur noch Wahrscheinlichkeiten angegeben werden, dass die Hypothese wahr ist. Auf diese tiefergehenden Betrachtungen soll allerdings hier verzichtet werden; es wird einfach angenommen, dass die Messfehler klein sind gegen die Fehler der Modellannahme, also einer ungünstig gewählten Sorptionskurve. In diesem Fall beschreiben Abweichungen von  $R^2$  gegenüber 1 bzw. die Abweichungen des mittleren absoluten Fehlers oder des Fehlerquadrates von Null direkt, ob die angenommenen Sorptionskurven zu dem realen Materialverhalten passen.

<sup>193</sup> Zur genaueren Beschreibung siehe Wikipedia (2009, „coefficient of determination“, „Bestimmtheitsmass“, „correlation coefficient“).

### A.3.6. Gemessene Feuchtesorption (hygroskopisch & überhygroskopisch)

In diesem Anhang sind hygroskopische und überhygroskopische Feuchtesorption nach der Messung von Plagge, Scheffler und Meissner sowie nach der eigenen Messung dargestellt. Dabei wurden die eigenen Messwerte korrigiert, wie im Haupttext (Abschnitt 5.4.1) beschrieben. Drei Materialien sind dargestellt; zum vierten Material (Eichenholz) siehe den Haupttext.

#### A.3.6.1. Ziegel Jöns

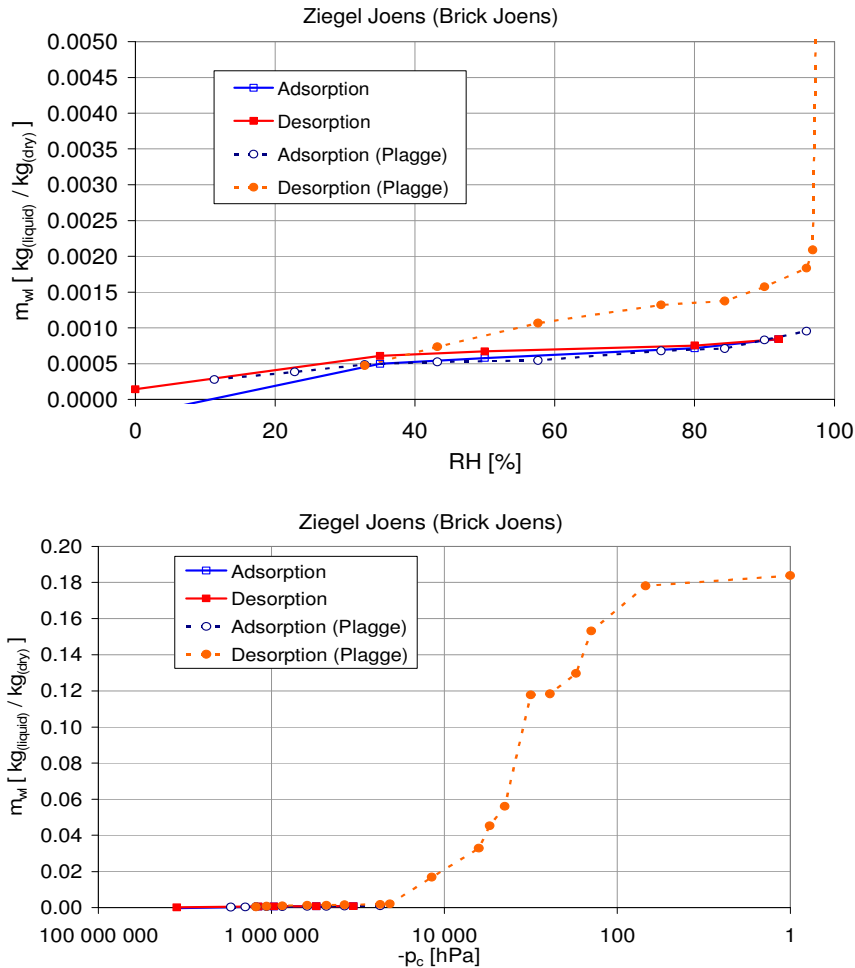


Abbildung 232. Gemessene Feuchtesorption von Ziegel Jöns über Rel. Luftfeuchte und Kapillardruck.

## A.3.6.2. Ziegel Wienerberger

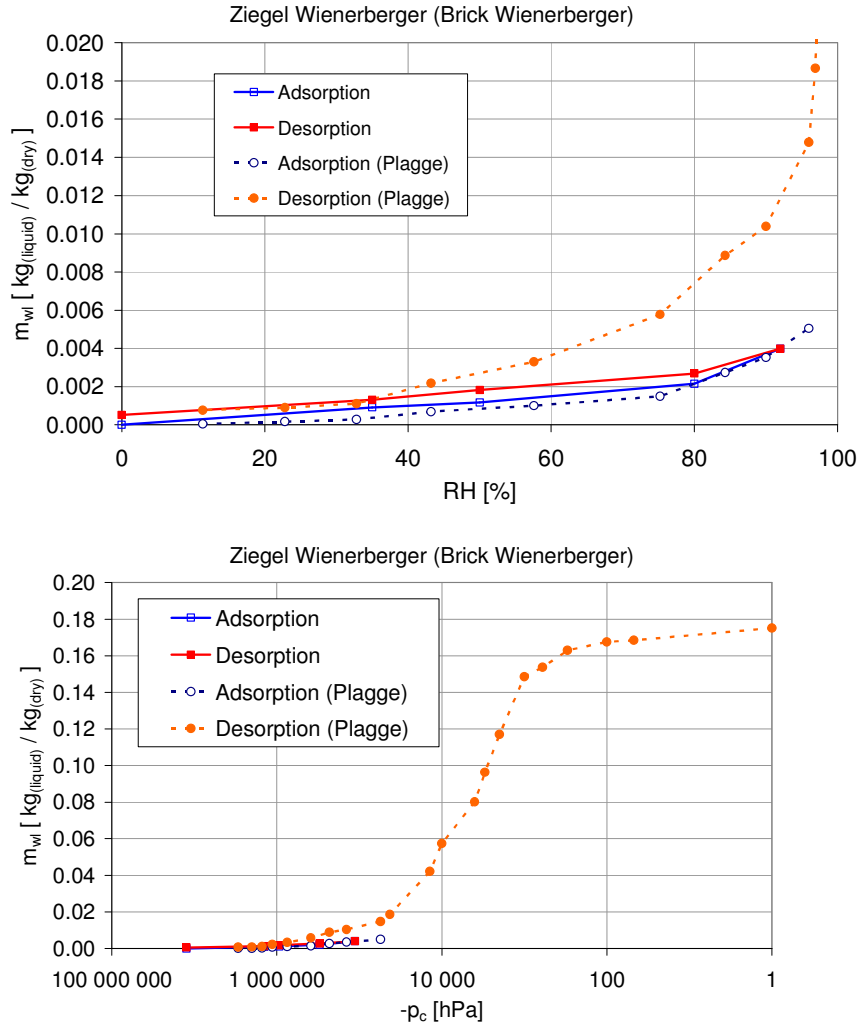


Abbildung 233. Gemessene Feuchtesorption von Ziegel Wienerberger über Rel. Luftfeuchte und Kapillardruck .

### A.3.6.3. Kalksandstein

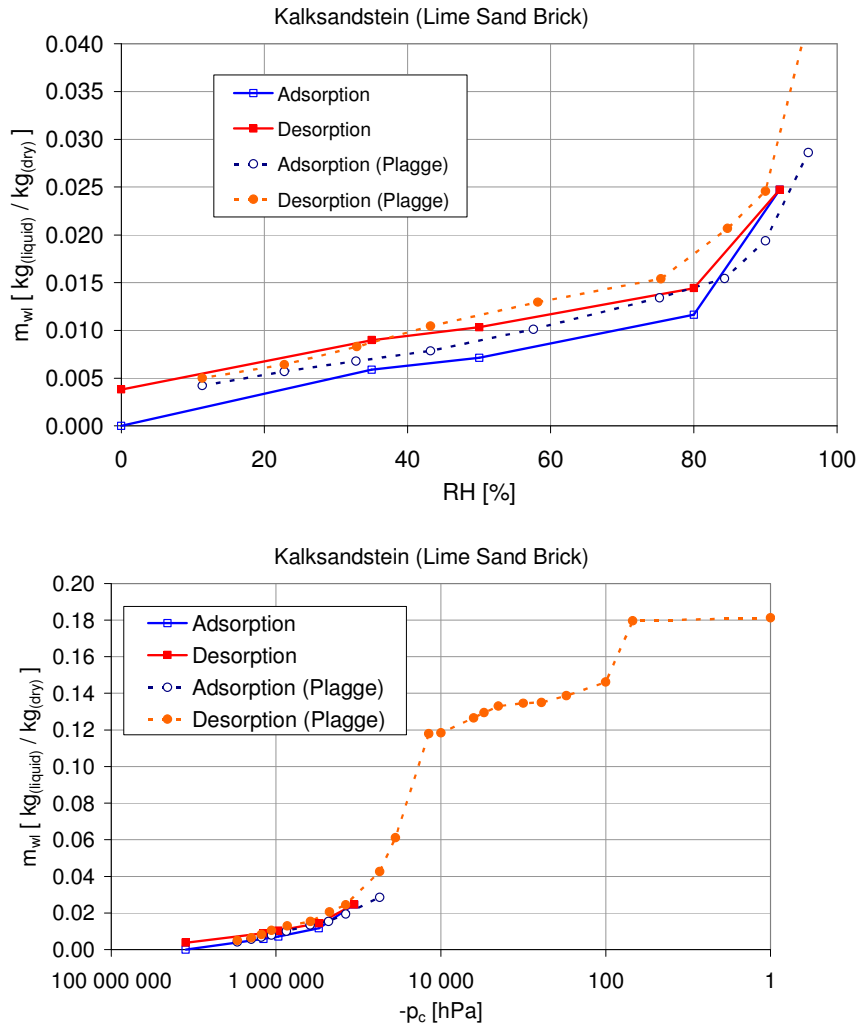


Abbildung 234. Gemessene Feuchtesorption von Kalksandstein über Rel. Luftfeuchte und Kapillardruck.

### A.3.7. Überhygroskopische Adsorption aus Hysteresis-Modellen

In diesem Anhang wird die nach dem Modell Mualem (1977) und dem Parallelverschiebungsmo-  
dell berechnete überhygroskopische Adsorption dargestellt. Eine genauere Beschreibung sowie  
die Darstellung des Materials Eichenholz befinden sich im Haupttext, Abschnitt 5.4.2.

## A.3.7.1. Ziegel Jöns

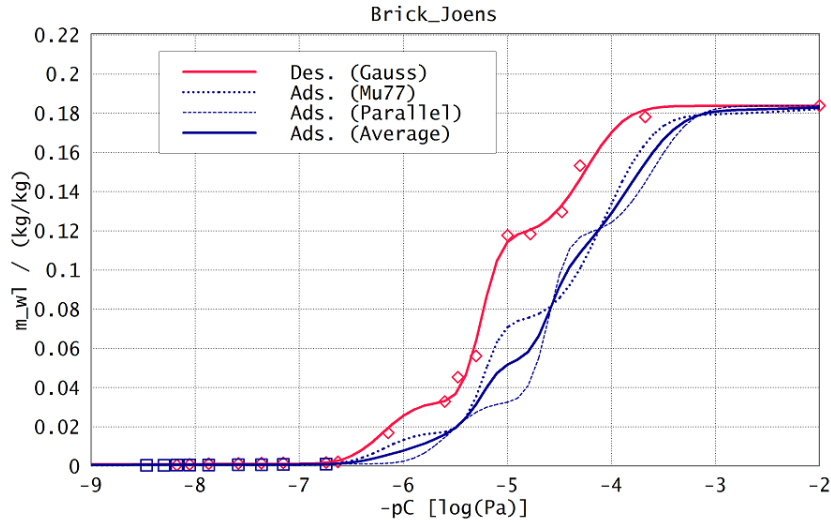


Abbildung 235. Feuchteadsorption von Ziegel Jöns: nach Mualem (1977), Parallelverschiebungsmodell und Bildung des Mittelwertes. Feuchtegehalt in kg/kg über Kapillardruck  $-pC$  in  $\log(\text{Pa})$ .

## A.3.7.2. Ziegel Wienerberger

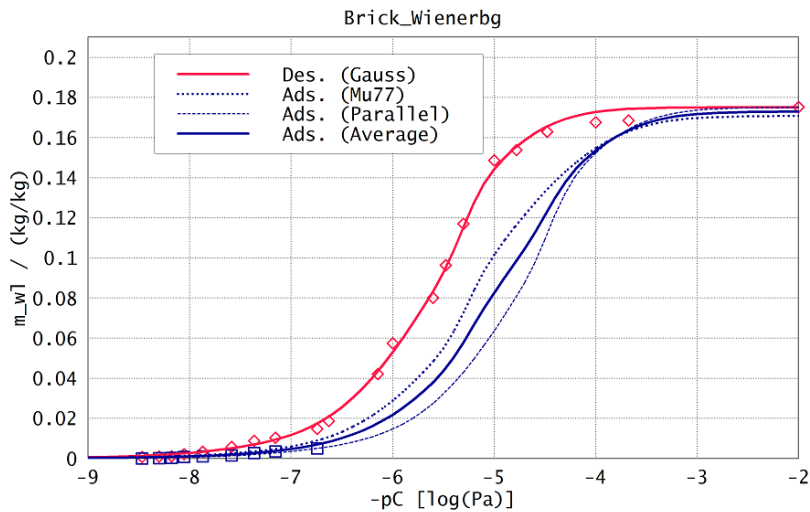


Abbildung 236. Feuchteadsorption von Ziegel Wienerberger: nach Mualem (1977), Parallelverschiebungsmodell und Bildung des Mittelwertes. Feuchtegehalt in kg/kg über Kapillardruck  $-pC$  in  $\log(\text{Pa})$ .



## A.3.7.3. Kalksandstein

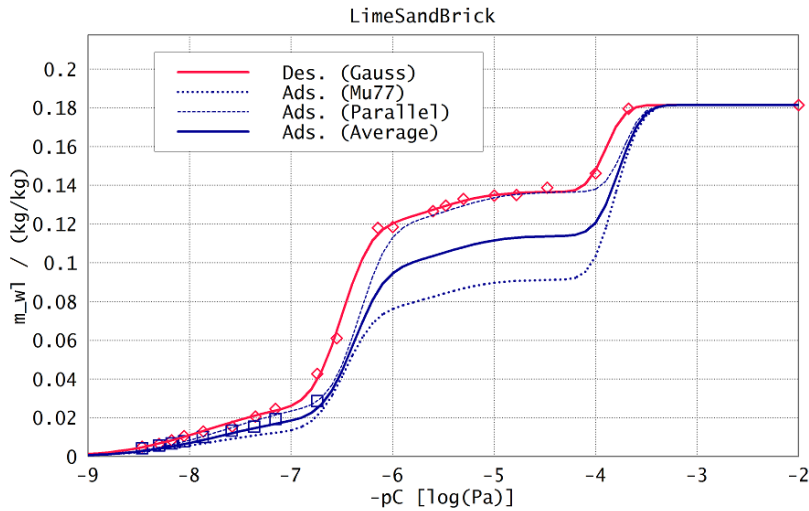


Abbildung 237. Feuchteadsorption von Kalksandstein: nach Mualem (1977), Parallelverschiebungsmodell und Bildung des Mittelwertes. Feuchtegehalt in kg/kg über Kapillardruck  $-pC$  in  $\log(\text{Pa})$ .

## A.3.8. Parametrisierte Feuchtesorption (hygroscopisch &amp; überhygroscopisch)

In diesem Anhang werden die fertig parametrisierten Sorptionskurven dargestellt (hygroscopisch und überhygroscopisch). Die Darstellung erfolgt einmal über dem logarithmischen Kapillardruck  $pC$  und zum anderen über der relativen Luftfeuchte  $\varphi$ .

## A.3.8.1. Ziegel Jöns

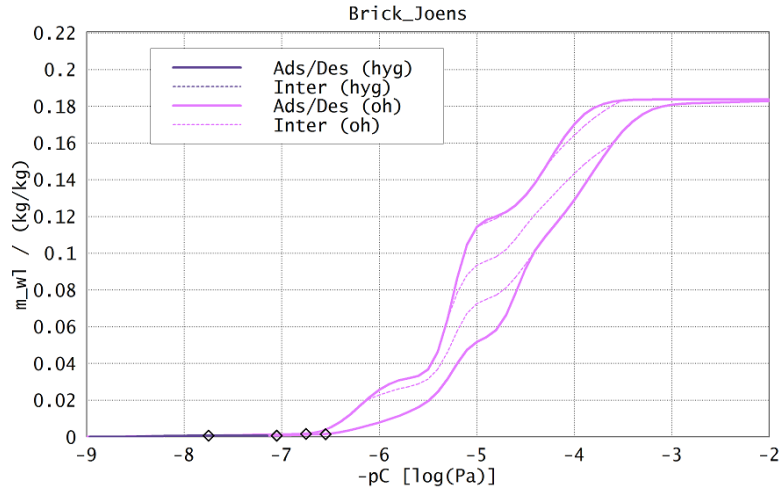


Abbildung 238. Hygroskopische und überhygroskopische Sorptionskurven von Ziegel Jöns. Hauptkurven durch glatte Funktionen beschrieben, Zwischenkurven nach dem Steigungsmodell. Aufgetragen ist der Feuchtegehalt in kg/kg über dem logarithmischen Kapillardruck in log(Pa).

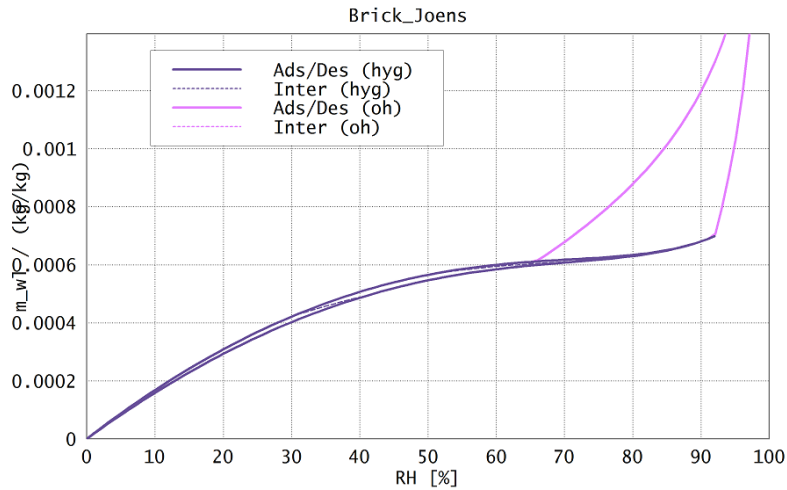


Abbildung 239. Hygroskopische und überhygroskopische Sorptionskurven von Ziegel Jöns. Hauptkurven durch glatte Funktionen beschrieben, Zwischenkurven nach dem Steigungsmodell. Aufgetragen ist der Feuchtegehalt in kg/kg über der relativen Luftfeuchte in % RH.

## A.3.8.2. Ziegel Wienerberger

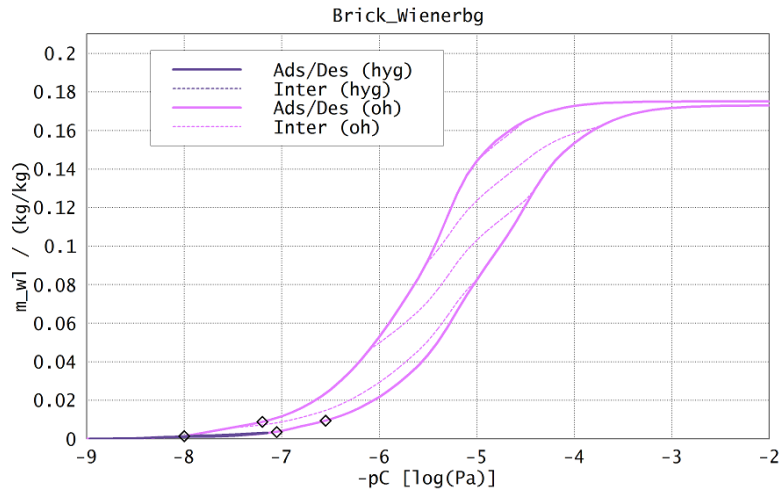


Abbildung 240. Hygroskopische und überhygroskopische Sorptionskurven von Ziegel Wienerberger. Hauptkurven durch glatte Funktionen beschrieben, Zwischenkurven nach dem Steigungsmodell. Aufgetragen ist der Feuchtegehalt in kg/kg über dem logarithmischen Kapillardruck in  $\log(\text{Pa})$ .

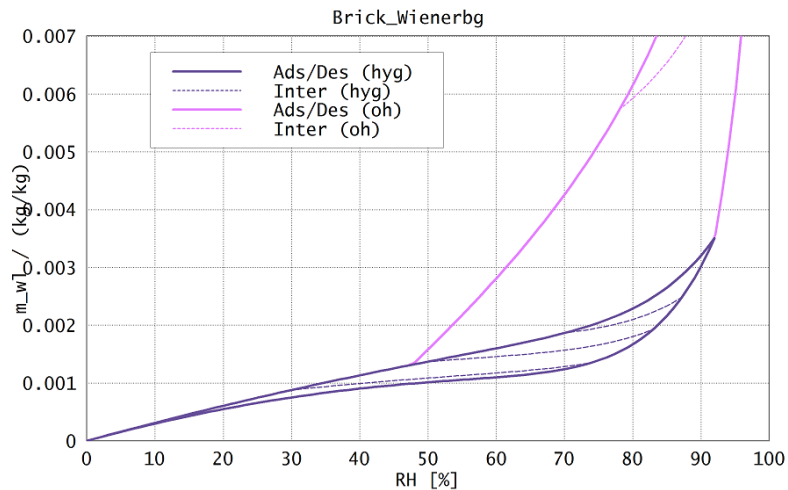


Abbildung 241. Hygroskopische und überhygroskopische Sorptionskurven von Ziegel Wienerberger. Hauptkurven durch glatte Funktionen beschrieben, Zwischenkurven nach dem Steigungsmodell. Aufgetragen ist der Feuchtegehalt in kg/kg über der relativen Luftfeuchte in % RH.

## A.3.8.3. Kalksandstein

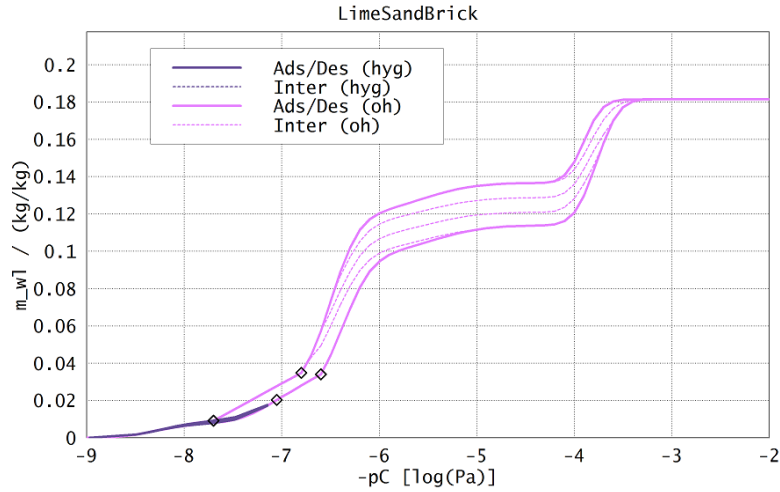


Abbildung 242. Hygroskopische und überhygroskopische Sorptionskurven von Kalksandstein. Hauptkurven durch glatte Funktionen beschrieben, Zwischenkurven nach dem Steigungsmodell. Aufgetragen ist der Feuchtegehalt in kg/kg über dem logarithmischen Kapillardruck in log(Pa).

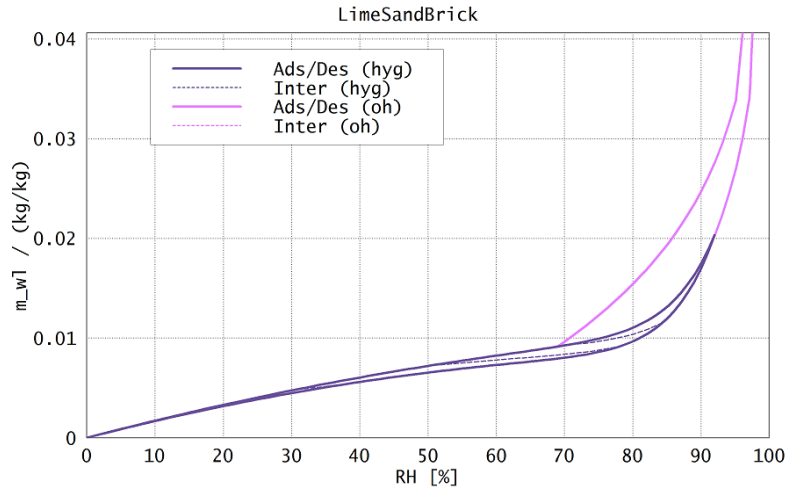


Abbildung 243. Hygroskopische und überhygroskopische Sorptionskurven von Kalksandstein. Hauptkurven durch glatte Funktionen beschrieben, Zwischenkurven nach dem Steigungsmodell. Aufgetragen ist der Feuchtegehalt in kg/kg über der relativen Luftfeuchte in % RH.

### A.3.9. Numerische Rechnungen

Nachfolgend ist der Berechnungsalgorithmus zur Parametrisierung der Sorptionskurven und Hysteresis-Modelle wiedergegeben (Beispielmaterial Eichenholz.)

Diese erfolgte im Mathematikprogramm EULER 9.0 (Grothmann, 2010). Da das Programm freie Software ist, kann der Leser die Berechnung jederzeit selbst nachvollziehen. Es sind die lauffähigen Skripte („Euler-Notebooks“) für die hygroskopische und die überhygroskopische Parametrisierung dargestellt. Diese Skripte sind umfangreich, da in dieser Arbeit sehr viele Sorptionskurven- und Hysteresis-Modelle untersucht wurden. Für eine einfache Ermittlung des hysteretischen Sorptionskurvensystems aus den Messdaten können sie natürlich entsprechend gekürzt werden.

Die überhygroskopische Berechnung setzt die hygroskopische Berechnung voraus. Zusätzlich werden Hilfsfunktionen benötigt, sowie die experimentellen Materialdaten in einer Eingabedatei. Die Hilfsfunktionen und die Eingabedatei für Eichenholz werden nachfolgend ebenfalls angegeben.

Die Anpassung der Modellfunktionen an die Messwerte erfolgt durch Minimierung der kleinsten Quadrate. Die numerische Minimierungsfunktion ist „neldermin“. Die Materialkennwerte werden aus Eingabedateien eingelesen und die berechneten Parameter in Ausgabedateien exportiert.

#### A.3.9.1. Hygroskopische Parametrisierung

```
MATERIAL PARAMETERISATION
=====
Choose Material for parameterisation
>dir("5-Material_Exp*.txt")
5-Material_Exp-Beech.txt
5-Material_Exp-Brick_Joens.txt
5-Material_Exp-Brick_Wienerbg.txt
5-Material_Exp-CalciumSilicate.txt
5-Material_Exp-Clay.txt
5-Material_Exp-ClimaPlaster.txt
5-Material_Exp-LimeSandBrick.txt
5-Material_Exp-Oak.txt
5-Material_Exp-PoreConcrete.txt
5-Material_Exp-Spruce.txt
>material="Oak"
Oak
>
Choose material for guess params
If no valid material, default guess params are used
>dir("5-Material_Hyg*.par")
5-Material_Hyg-Beech.par
5-Material_Hyg-Brick_Joens.par
5-Material_Hyg-Brick_Wienerbg.par
5-Material_Hyg-CalciumSilicate.par
5-Material_Hyg-Clay.par
5-Material_Hyg-ClimaPlaster.par
5-Material_Hyg-LimeSandBrick.par
5-Material_Hyg-Oak.par
5-Material_Hyg-PoreConcrete.par
5-Material_Hyg-Spruce.par
>guessmaterial="Oak"
Oak
>
-----
Input data file (material data)
>matfile="5-Material_Exp-|"material|"*.txt"
5-Material_Exp-Oak.txt
Input data file must exist -> Validity check
```

```

>open(matfile,'r'); close();
>guessfile='5-Material_Hyg-'|guessmaterial|'.par'
5-Material_Hyg-Oak.par
Output data file (parameterisation results)
>outfile='5-Material_Hyg-'|material|'.par'
5-Material_Hyg-Oak.par

-----
Program Settings
>load('OwnFunctions');
>owncolors; goodformat(8,5);
>setcolor (14,1.0,0.3,1.0); setcolor(10,1.0,0.1,0.3); setcolor(4,0.0,0.0,0.6);

-----
Read Parameters
>strinfile(matfile, 'hygroscopic properties')
1
>phi=getnamedvector(matfile,'phi')
0.001 0.35 0.5 0.8 0.92
>mads=getnamedvector(matfile,'adsorption')
0 0.053303 0.078683 0.126668 0.197318
>mdes=getnamedvector(matfile,'desorption')
0 0.072811 0.101665 0.159899 0.197318
>phi0=phi[1], phihyg=phi[length(phi)]
0.001
0.92
>m0=mads[1], mhyg=mads[length(mads)]
0
0.197318
>alpha=getnamedvector(matfile,'alpha')
0.52
>mdes80=getnamedvector(matfile,'mdes 80')
0 0.066409 0.095263 0.126668
>phides80=getnamedvector(matfile,'phides 80')
0.001 0.35 0.5 0.8
>mdes50=getnamedvector(matfile,'mdes 50')
0 0.066409 0.078683
>phides50=getnamedvector(matfile,'phides50')
0.001 0.35 0.5
>mads35=getnamedvector(matfile,'mads35')
0.072811 0.085085 0.13307 0.197318
>phiads35=getnamedvector(matfile,'phiads35')
0.35 0.5 0.8 0.92
>mads50=getnamedvector(matfile,'mads50')
0.101665 0.13307 0.197318
>phiads50=getnamedvector(matfile,'phiads50')
0.5 0.8 0.92

-----
Hygroscopic function definitions

Root function
>function mroot(phi):=(1-sqrt(1-phi))*mhyg/(1-sqrt(1-phihyg));
Kuenzel function; p = d
>function mkuenzel(phi,p)
useglobal;
mkuenzel0=(p[1]-1)*phi/(p[1]-phi);
mkuenzelhyg=(p[1]-1)*phihyg/(p[1]-phihyg);
return mkuenzel0*mhyg/mkuenzelhyg;
endfunction
Polynom; p =C1, C2, C3, n3
>function mpoly(phi,p):=p[1]*phi+p[2]*phi^2+p[3]*phi^p[4];

```

```
Hailwood Horrobin; p = A, B, C
>function mHH(phi,p):=phi/(p[1]+p[2]*phi-p[3]*phi^2);
Gauss 2-modal; p = m1, m2, pC1, pC2, S1, S2
>function pC0phi(phi):=log10(-1000*461.25*293.15*ln(phi));
>function phi0pC(pC):=exp(-10^pC/(1000*461.25*293.15));
>function mgauss2(phi,p)
useglobal;
return p[1]*normaldis((p[3]-pC0phi(phi))/p[5])..
      +p[2]*normaldis((p[4]-pC0phi(phi))/p[6]);
endfunction
Function parameters scaled to phihyg, mwlhyg
>function sroot(p):=p;
>function skuenzel(p):=p;
>function spoly(p):=p[1:3]*mhyg/mpoly(phihyg,p)|p[4];
>function sHH(p):=p*1/(mhyg/mHH(phihyg,p));
>function sgauss2(p):=p[1:2]*mhyg/mgauss2(phihyg,p)|p[3:6];
-----
Intermediate function (polynom)
>function minter(phi,phi0,m0)
useglobal;
mtmp = m0 + alpha * 0.5 * (mpoly(phi,ppolyads)-mpoly(phi0,ppolyads)..
      + mpoly(phi,ppolydes)-mpoly(phi0,ppolydes));
return mtmp * (mtmp>mpoly(phi,ppolyads))*(mtmp<mpoly(phi,ppolydes))..
      + mpoly(phi,ppolyads) * (mtmp<=mpoly(phi,ppolyads))..
      + mpoly(phi,ppolydes) * (mtmp>=mpoly(phi,ppolydes));
endfunction
-----
Deviation measures (msq, R2)
>function msq('fcalc',fexp,phi,par)
return sum((fcalc(phi,par)-fexp)^2)/length(phi);
endfunction
>function R2('fcalc',fexp,phi,par)
favg=sum(fexp)/length(fexp);
all=sum((fexp-favg)^2);
unexplained=sum((fexp-fcalc(phi,par))^2);
return (all-unexplained)/all;
endfunction
=====
Guess parameter determination
>function guessparams()
useglobal;
proot = 0;
pkuenzelads = 1.7
pkuenzelades = 7.5
ppolyads = [0.17, -0.026, 0.20, 15]; ppolyads=spoly(ppolyads)
ppolydes = [0.22, -0.026, 0.059, 15]; ppolydes=spoly(ppolydes)
pHHads = [3.1, 15, 15]; pHHads=sHH(pHHads)
pHHdes = [3.1, 6, 5]; pHHdes=sHH(pHHdes)
pgauss2ads = [0.002, 0.33, 8.4, 7.2, 0.5, 0.9]; pgauss2ads=sgauss2(pgauss2ads)
pgauss2des = [0.015, 0.19, 8.4, 7.2, 0.5, 0.5]; pgauss2des=sgauss2(pgauss2des)
endfunction
>function readparams()
useglobal;
proot = 0;
pkuenzelads = getnamedvector(guessfile,'Kuenzel ads/des (d_ads, d_des)')[1]
pkuenzelades = getnamedvector(guessfile,'Kuenzel ads/des (d_ads, d_des)')[2]
ppolyads = getnamedvector(guessfile,'Poly ads (C1, C2, C3, n3)')
ppolydes = getnamedvector(guessfile,'Poly des (C1, C2, C3, n3)')
pHHads = getnamedvector(guessfile,'HailHorr ads (A, B, C)')
```

```

pHHdes      = getnamedvector(guessfile,'HailHorrr des (A, B, C)')
pgauss2ads  = getnamedvector(guessfile,'Gauss2 ads (m1, m2, pC1, pC2, S1, S2)')
pgauss2des  = getnamedvector(guessfile,'Gauss2 des (m1, m2, pC1, pC2, S1, S2)')
endfunction
Variable initialisation for functions
>proot=0; pkuenzelads=0; pkuenzeldes=0;
>ppolyads=zeros(1,4); ppolydes=zeros(1,4);
>pHHads=zeros(1,3); pHHdes=zeros(1,3);
>pgauss2ads=zeros(1,6); pgauss2des=zeros(1,6);
Read parameter file or set default values
>if strlen(searchfile(guessfile))<>0; then readparams(); else guessparams(); endif;
1.67527
7.47825
0.166691 -0.0263651 0.195942 13
0.216833 -0.0264012 0.0596513 13
3.10048 14.952 14.4067
3.13565 6.22097 4.95796
0.102969 0.209123 8.2 7 0.5 0.476869
0.121659 0.131133 8.2 7.2 0.5 0.672616
Change guess values manually-----
>//pgauss2ads[4] = 7.1; ppolyads[4]=10; ppolydes[4]=10;
>//pgauss2des[3] = 8;
>
=====
Parameter optimisation (msq)
Help functions-----
>function penaltyAlargerB(A,B):=(A>B)*(A-B)*10;
Kuenzel function-----
>function msqkuenzelads(p):=msq('mkuenzel',mads,phi,p)/mhyg^2*1000;
>function msqkuenzelades(p):=msq('mkuenzel',mdes,phi,p)/mhyg^2*1000;
>pkuenzelads, pkuenzelades=fmin('msqkuenzelads',0.0,100.0)
1.67527
1.67527
>pkuenzelades, pkuenzelades=fmin('msqkuenzelades',0.0,100.0)
7.47825
7.47825
Polynom-----
>function msqpolydes(p):= msq('mpoly',mdes,phi,p[1:3]|ppolydes[4])/mhyg^2*1000;
>function msqpolyads(p)
useglobal;
return (msq('mpoly',mads,phi,[p[1:3],ppolyads[4]])..
+penaltyAlargerB(p[1],ppolydes[1]))/mhyg^2*1000;
endfunction
n3 bzw. ppoly[4] fixed, not optimised
>ppolyads[4] | ppolydes[4]
13 13
>ppolydes, ppolydes[1:3]=neldermin('msqpolydes',ppolydes[1:3])
0.216833 -0.0264012 0.0596513 13
0.216841 -0.0264022 0.0596534 13
>ppolyads, ppolyads[1:3]=neldermin('msqpolyads',ppolyads[1:3])
0.166691 -0.0263651 0.195942 13
0.166619 -0.0263537 0.195858 13
>ppolyads=spoly(ppolyads), ppolydes=spoly(ppolydes),
0.16669 -0.026365 0.195942 13
0.216833 -0.0264013 0.0596513 13
Hailwood Horrobin-----
>function msqHHdes(p):=(msq('mHH',mdes,phi,p) +penaltyAlargerB(0, p[1]))/mhyg^2*1000;
>function
msqHHads(p):=(msq('mHH',mads,phi,p) +penaltyAlargerB(pHHdes[1],p[1]))/mhyg^2*1000;

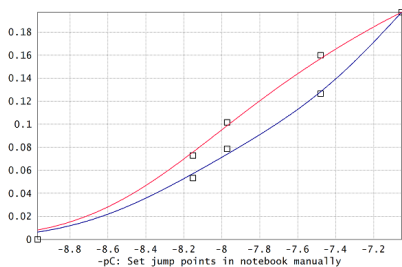
```



```

>pHHdes, pHHdes=neldermin('msqHHdes',pHHdes)
3.13565  6.22097  4.95796
3.14625  6.24201  4.97473
>pHHads, pHHads=neldermin('msqHHads',pHHads)
3.10048  14.952  14.4067
3.14625  15.1728  14.6194
>pHHads=sHH(pHHads), pHHdes=sHH(pHHdes)
3.10048  14.952  14.4067
3.13565  6.22098  4.95797
Gauss 2 modal-----
>function
msqgauss2des(p):=msq('mgauss2',mdes,phi,p[1:2]|pgauss2des[3:5]| p[3])/mhyg^2*1000;
>function
msqgauss2ads(p):=msq('mgauss2',mads,phi,p[1:2]|pgauss2ads[3:5]| p[3])/mhyg^2*1000;
Parameter pC1, pC2, S1 = pgauss2[3:5] not optimised
>pgauss2ads[3:5], pgauss2des[3:5]
8.2  7  0.5
8.2  7.2  0.5
>tdes=pgauss2des[1:2]|pgauss2des[6], tdes=neldermin('msqgauss2des',tdes)
0.121659  0.131133  0.672616
0.12237  0.131899  0.672616
>tads=pgauss2ads[1:2]|pgauss2ads[6], tads=neldermin('msqgauss2ads',tads)
0.102969  0.209123  0.476869
0.102818  0.208816  0.476869
>pgauss2des[1:2]=tdes[1:2]; pgauss2des[6]=tdes[3];
>pgauss2ads[1:2]=tads[1:2]; pgauss2ads[6]=tads[3];
>pgauss2ads=sgauss2(pgauss2ads), pgauss2des=sgauss2(pgauss2des)
0.102969  0.209123  8.2  7  0.5  0.476869
0.121659  0.131133  8.2  7.2  0.5  0.672616
Control plot for gauss
>plot2d(-pC0phi(phi), mads_mdes, points=1);
>plot2d(-pC0phi(phi0:0.001:phihyg),
mgauss2(phi0:0.001:phihyg,pgauss2ads), color=4, add=1);
>plot2d(-pC0phi(phi0:0.001:phihyg),
mgauss2(phi0:0.001:phihyg,pgauss2des), color=10, add=1);
>xlabel('-pC: Set jump points in notebook manually');
>insimg;

```



```
>
```

```

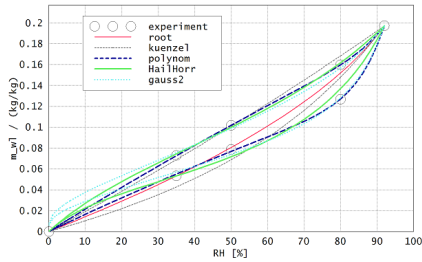
=====
Plot result
>tx= ['experiment','root','kuenzel','polynom','HailHorr','gauss2'];
>sty=['o','-', '--', '...', '...', '...', '...']; markersize(12);
>col=[01,10,08,04,11,13];
>th= [02,01,01,02,02,02];
>clg;
>setplot(0,100,0,1.1*mhyg); xplot();
>t=0.001:0.01:0.06|0.06:0.02:phihyg;
>plot2d(100*phi, mads_mdes, points=1,color=col[1],thickness=th[1],style=sty[1],add=1);

```

```

>plot2d(100*t , mroot(t,proot), color=col[2],thickness=th[2],style=sty[2],add=1);
>plot2d(100*t , mkuenzel(t,pkuenzelads)_mkuenzel(t,pkuenzelades), ..
> color=col[3],thickness=th[3],style=sty[3],add=1);
>plot2d(100*t , mpoly(t,ppolyads)_mpoly(t,ppolydes), ..
> color=col[4],thickness=th[4],style=sty[4],add=1);
>plot2d(100*t , mHH(t,pHHads)_mHH(t,pHHdes), ..
> color=col[5],thickness=th[5],style=sty[5],add=1);
>plot2d(100*t , mgauss2(t,pgauss2ads)_mgauss2(t,pgauss2des), ..
> color=col[6],thickness=th[6],style=sty[6],add=1);
>xlabel("RH [%]"); ylabel("m_wl / (kg/kg)"); title(material);
>plotlegend(tx,sty,col,th,[185,100],bgcolor=0,bgscale=1.3);
>insimg; savepng("5-Material_Hyg-001-"+material,918,560);

```



>

#### Result evaluation (R2)

```

>R2root= [R2("mroot",mads,phi,proot), R2("mroot",mdes,phi,proot)]
0.971016 0.962485
>R2kuenzel= [R2("mkuenzel",mads,phi,pkuenzelads), R2("mkuenzel",mdes,phi,pkuenzelades)]
0.970412 0.996238
>R2poly= [R2("mpoly",mads,phi,ppolyads), R2("mpoly",mdes,phi,ppolydes)]
0.999676 0.999996
>R2HH= [R2("mHH",mads,phi,pHHads), R2("mHH",mdes,phi,pHHdes)]
0.993105 0.999574
>R2gauss= [R2("mgauss2",mads,phi,pgauss2ads), R2("mgauss2",mdes,phi,pgauss2des)]
0.996472 0.996146

```

#### Result parameters

```

>pkuenzelads_pkuenzelades
1.67527
7.47825
>ppolyads_ppolydes
0.16669 -0.026365 0.195942 13
0.216833 -0.0264013 0.0596513 13
>pHHads_pHHdes
3.10048 14.952 14.4067
3.13565 6.22098 4.95797
>pgauss2ads_pgauss2des
0.102969 0.209123 8.2 7 0.5 0.476869
0.121659 0.131133 8.2 7.2 0.5 0.672616

```

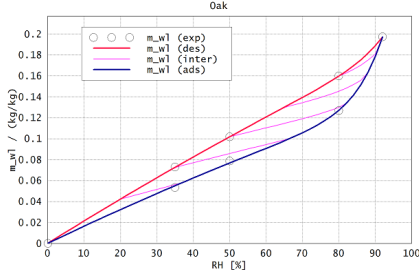
#### Polynomic function and intermediate curves

```

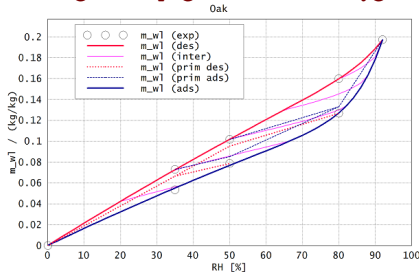
>tx=["m_wl (exp)", "m_wl (des)", "m_wl (inter)", "m_wl (ads)"];
>sty=["o", "-", "--", "-.-"]; markersize(10);
>col=[01,10,14,04];
>th= [02,02,01,02];
>clg;
>setplot(0,100,0,1.1*mhyg); xplot();
>t=0.001:0.001:0.02|0.02:0.02:phihyg;

```

```
>plot2d(100*t , minter(t,[0.2:0.15:0.8]',mpoly([0.2:0.15:0.8]',ppolydes)),...
> color=col[3],thickness=th[3],style=sty[3],add=1);
>plot2d(100*phi, mads_mdes, points=1,color=col[1],thickness=th[1],style=sty[1],add=1);
>plot2d(100*t , mpoly(t,ppolydes), color=col[2],thickness=th[2],style=sty[2],add=1);
>plot2d(100*t , mpoly(t,ppolyads), color=col[4],thickness=th[4],style=sty[4],add=1);
>plotlegend(tx,sty,col,th,[185,100],bgcolor=0,bgsc=1.3);
>xlabel("RH [%]"); ylabel("m_wl / (kg/kg)"); title(material);
>insimg; savepng("5-Material_Hyg-002-"|material,918,560);
```



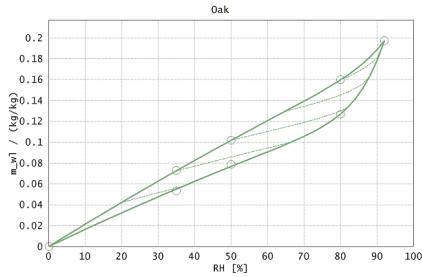
```
>tx=['m_wl
(exp)','m_wl (des)','m_wl (inter)','m_wl (prim des)','m_wl (prim ads)','m_wl (ads)'];
>sty=['o','-', '--','-', '-']; markersize(10);
>col=[01,10,14,10,04,04];
>th=[02,02,01,02,01,02];
>plot2d(100*phides80,mdes80, color=col[4],thickness=th[4],style=sty[4],add=1);
>plot2d(100*phides50,mdes50, color=col[4],thickness=th[4],style=sty[4],add=1);
>plot2d(100*phiads35,mads35, color=col[5],thickness=th[5],style=sty[5],add=1);
>plot2d(100*phiads50,mads50, color=col[5],thickness=th[5],style=sty[5],add=1);
>plotlegend(tx,sty,col,th,[170,80],bgcolor=0,bgsc=1.3);
>insimg; savepng("5-Material_Hyg-003-"|material,918,560);
```



```
>
```

#### Alternative design

```
>setcolor(15,0.45,0.65,0.45);
>//setcolor(15,0.5,0.3,0.8);
>//setcolor(2, 0.2, 0.2, 0.2); setcolor(3,0.6,0.6,0.6);
>tx=['m_wl (exp)','m_wl (des)','m_wl (inter)','m_wl (ads)'];
>sty=['o','-', '--','-', '-']; markersize(10);
>col=[01,15,15,15];
>th= [02,02,01,02];
>clg; setplot(0,100,0,1.1*mhyg); xplot();
>t=0.001:0.001:0.02|0.02:0.02:phihyg;
>plot2d(100*phi, mads_mdes, points=1,color=col[1],thickness=th[1],style=sty[1],add=1);
>plot2d(100*t , minter(t,[0.2:0.15:0.8]',mpoly([0.2:0.15:0.8]',ppolydes)),...
> color=col[3],thickness=th[3],style=sty[3],add=1);
>plot2d(100*t , mpoly(t,ppolydes), color=col[2],thickness=th[2],style=sty[2],add=1);
>plot2d(100*t , mpoly(t,ppolyads), color=col[4],thickness=th[4],style=sty[4],add=1);
>xlabel("RH [%]"); ylabel("m_wl / (kg/kg)"); title(material);
>insimg; savepng("5-Material_Hyg-004-"|material,918,560);
```



#### Write Result

```
>
>open(outfile,'w');
>writeline('Material'); writeline(material); writeline;
>writeline('Function parameters'); writeline('-----');
>writeline('Kuenzel ads/des (d_ads, d_des)');
>writematrix([pkuenzelads, pkuenzelads],format='%0.10f');
>writeline('Poly ads (C1, C2, C3, n3)');
>writematrix(ppolyads,format='%0.10f');
>writeline('Poly des (C1, C2, C3, n3)');
>writematrix(ppolydes,format='%0.10f');
>writeline('HailHorr ads (A, B, C)');
>writematrix(pHHads,format='%0.10f');
>writeline('HailHorr des (A, B, C)');
>writematrix(pHHdes,format='%0.10f');
>writeline('Gauss2 ads (m1, m2, pC1, pC2, S1, S2)');
>writematrix(pgauss2ads,format='%0.10f');
>writeline('Gauss2 des (m1, m2, pC1, pC2, S1, S2)');
>writematrix(pgauss2des,format='%0.10f');
>writeline;
>writeline('Result evaluation (R2)'); writeline('-----');
>writeline('Root ads/des');
>writematrix(R2root,format='%0.10f');
>writeline('Kuenzel ads/des');
>writematrix(R2kuenzel,format='%0.10f');
>writeline('Poly ads/des');
>writematrix(R2poly,format='%0.10f');
>writeline('HailHorr ads/des');
>writematrix(R2HH,format='%0.10f');
>writeline('Gauss2 ads/des');
>writematrix(R2gauss,format='%0.10f');
>writeline;
>close();
>
```

#### A.3.9.2. Überhygroskopische Parametrisierung

##### MATERIAL PARAMETERISATION OVERHYGROSCOPIC

```
Choose Material for overhygroscopic parameterisation
Needed Material data (txt) and hygroscopic parameters (par)
>dir('5-Material_Exp*.txt')
5-Material_Exp-Beech.txt
5-Material_Exp-Brick_Joens.txt
5-Material_Exp-Brick_Wienerbg.txt
5-Material_Exp-CalciumSilicate.txt
5-Material_Exp-Clay.txt
```

```
5-Material_Exp-ClimaPlaster.txt
5-Material_Exp-LimeSandBrick.txt
5-Material_Exp-Oak.txt
5-Material_Exp-PoreConcrete.txt
5-Material_Exp-Spruce.txt
>dir("5-Material_Hyg*.par")
5-Material_Hyg-Beech.par
5-Material_Hyg-Brick_Joens.par
5-Material_Hyg-Brick_Wienerbg.par
5-Material_Hyg-CalciumSilicate.par
5-Material_Hyg-Clay.par
5-Material_Hyg-ClimaPlaster.par
5-Material_Hyg-LimeSandBrick.par
5-Material_Hyg-Oak.par
5-Material_Hyg-PoreConcrete.par
5-Material_Hyg-Spruce.par
>material="Oak"
Oak
-----
Input data file (material data)
>matfile="5-Material_Exp-|material|.txt"
5-Material_Exp-Oak.txt
>parfile="5-Material_Hyg-|material|.par"
5-Material_Hyg-Oak.par
Input data file must exist -> Validity check
>open(matfile,"r"); close();
Parameter file must exist -> Validity check
>open(parfile,"r"); close();
Output data file (parameterisation results)
>outfile="5-Material_OH-|material|.par"
5-Material_OH-Oak.par
>datafile="5-Material_Dat-|material|.txt"
5-Material_Dat-Oak.txt
-----
Program Settings
>load('OwnFunctions'); owncolors; goodformat(8,5);
>setcolor(10,1.0,0.1,0.3); setcolor(4,0.0,0.0,0.6);
Pink intermediate curves
>setcolor(14,1.0,0.4,1.0);
Ocean green curve system
>///setcolor(15,0.2,0.5,0.5); setcolor(13,0.6,0.8,0.9);
Violet bright/dark curve system
>setcolor(15,0.4,0.3,0.6); setcolor(13,0.9,0.5,1.0);
-----
Potential transformations
>function pC0phi(phi):=log10(-1000*461.25*293.15*ln(phi));
>function phiOpC(pC):=exp(-10^pC/(1000*461.25*293.15));
>function h0phi(phi):=-461.25*293.15/9.81*ln(phi)*100;
>function phiOh(h):=exp(-h/(100*461.25*293.15)*9.81);
>function hOpC(pC):=h0phi(phiOpC(pC));
>function pC0h(h):=pC0phi(phiOh(h));
-----
Hygroscopic parameters
Hygroscopic region
>phihyg=max(getnamedvector(matfile,'Phi'), pChyg=pC0phi(phihyg)
0.92
7.0521
>mhyg=max(getnamedvector(matfile,'Adsorption')
0.197318
```

```

Main curves: Polynom
>ppolyads = getnamedvector(parfile,'Poly ads (C1, C2, C3, n3)');
>ppolydes = getnamedvector(parfile,'Poly des (C1, C2, C3, n3)');
>ccorrhyg= getnamedvector(matfile,'Ccorr,tot');
Corrected polynom coefficients
>ppolyadscorr=ppolyads[1:3]*ccorrhyg|ppolyads[4]
0.109016 -0.0172428 0.128146 13
>ppolydescorr=ppolydes[1:3]*ccorrhyg|ppolydes[4]
0.141809 -0.0172664 0.039012 13
>clear ppolyads; clear ppolydes; clear ccorrhyg;
Intermediate curves: slope model
>alphahyg=getnamedvector(matfile,'alpha')
0.52
-----
Read Parameters overhygroscopic
>phiads=getnamedvector(matfile,'phiadsOH')
0.228 0.328 0.576 0.752 0.843 0.9 0.96 0.969
>phiads0=phiads[1], phiadssat=phiads[length(phiads)]
0.228
0.969
>mads=getnamedvector(matfile,'adsorptionOH')
0.0251 0.03538 0.0562 0.08809 0.11645 0.12221 0.16485 0.16587
>mads0=mads[1], madssat=mads[length(mads)]
0.0251
0.16587
>phides=getnamedvector(matfile,'phidesOH')
0.999999 0.999956 0.99989 0.99978 0.99933 0.99852 0.99705 0.9941 0.9897
0.974 0.96 0.9 0.847 0.754 0.582 0.432 0.329 0.228
>phides0=min(phides), phidessat=max(phides),
0.228
0.999999
>mdes=getnamedvector(matfile,'desorptionOH')
1.03937 1.03937 0.97961 0.8098 0.72798 0.64256 0.63141 0.59161 0.58338
0.32972 0.29126 0.21781 0.15284 0.11265 0.0784 0.0678 0.04867 0.04005
>mdes0=min(mdes), mdessat=max(mdes)
0.04005
1.03937
>pCads=pC0phi(phiads)
8.30082 8.1782 7.87269 7.5859 7.36348 7.1537 6.74192 6.62921
>pCads0=max(pCads), pCadssat=min(pCads)
8.30082
6.62921
>pCdes=pC0phi(phides)
2.00026 3.77449 4.17244 4.4735 4.95725 5.30161 5.60149 5.90316 6.14611
6.55171 6.74192 7.1537 7.35128 7.58183 7.86445 8.05496 8.17701 8.30082
>pCdes0=max(pCdes), pCdessat=min(pCdes)
8.30082
2.00026
>hads=h0phi(phiads)
2.03776e+006 1.5365e+006 760360 392854 235405 145223 56266.7 43404.9
>hads0=max(hads), hadssat=min(hads)
2.03776e+006
43404.9
>hdes=h0phi(phides)
1.01997 60.6484 151.626 303.269 923.799 2041.46 4072.12 8156.31 14270.6
36311 56266.7 145223 228880 389193 746076 1.15688e+006 1.5323e+006
2.03776e+006
>hdes0=max(hdes), hdessat=min(hdes)
2.03776e+006

```

1.01997

```
=====
Read parameter file (if existing)
>function readparams()
useglobal;
miGauss =    getnamedvector(outfile,'Gauss (mi)')
pCiGauss=    getnamedvector(outfile,'Gauss (pCi)')
SiGauss =    getnamedvector(outfile,'Gauss (Si)')
alphaOH =    getnamedvector(outfile,'alphaOH')
hweHP =      getnamedvector(outfile,'Hogarth Parlange (hwe, hae, h0, lambda)') [1]
haeHP =      getnamedvector(outfile,'Hogarth Parlange (hwe, hae, h0, lambda)') [2]
h0HP =       getnamedvector(outfile,'Hogarth Parlange (hwe, hae, h0, lambda)') [3]
lambdaHP=    getnamedvector(outfile,'Hogarth Parlange (hwe, hae, h0, lambda)') [4]
bFFdes =     getnamedvector(outfile,'Feng Fredlund (bdes,ddes, bads,dads)') [1]
dFFdes =     getnamedvector(outfile,'Feng Fredlund (bdes,ddes, bads,dads)') [2]
scaleFFads2=getnamedvector(outfile,'Feng Fredlund 2 (scaleads2,bads2,dads2)') [1]
scalePAR=    getnamedvector(outfile,'Parallel 1,2 (deltapC,scale)') [2]
pC1ads =     getnamedvector(outfile,'pC1ads, pC2ads, pC1des, pC2des') [1]
pC2ads =     getnamedvector(outfile,'pC1ads, pC2ads, pC1des, pC2des') [2]
pC1des =     getnamedvector(outfile,'pC1ads, pC2ads, pC1des, pC2des') [3]
pC2des =     getnamedvector(outfile,'pC1ads, pC2ads, pC1des, pC2des') [4]
endfunction
>function setparams()
useglobal;
miGauss= [0.2,0.4,0.2,0.2]
pCiGauss= [7.3,6.4,5.3,4.3]
SiGauss= [0.5,0.5,0.5,0.5]
alphaOH= 0.8
hweHP=5, haeHP=100, h0HP=10^7, lambdaHP=0.236
bFFdes=10, dFFdes=0.5, scaleFFads2=1.3
scalePAR= 1.3
pC1ads=pChyg,    pC2ads=pChyg-0.5
pC1des=pChyg+0.7, pC2des=pChyg-0.3
endfunction
Variable initialisation for functions
>miGauss=zeros(1,4); pCiGauss=zeros(1,4); SiGauss=zeros(1,4);
>alphaOH=0;
>hweHP=0; haeHP=0; h0HP=0; lambdaHP=0;
>bFFdes=0; dFFdes=0; scaleFFads2=0;
>scalePAR=0;
>pC1ads=0; pC2ads=0; pC1des=0; pC2des=0;
If outputfile existing (calculation already done) then parameters
from outfile are taken:
readparams().
Otherwise, standard guess parameters are set:
setparams().
These have to be corrected manually during calculation
>if strlen(searchfile(outfile))<>0; then readparams(); else setparams(); endif;
0.0995829 0.150436 0.378519 0.411136
8.2 7.3 6.4 4.5
0.364059 0.195199 0.234229 0.432331
0.8
5
188.878
1e+007
0.222278
107.589
0.510803
1.3
```

```

1.3
7.0521
6.5521
7.7521
6.7521
-----
Hygroscopic function definitions
Polynom; p =C1, C2, C3, n3
>function mpoly(phi,p):=p[1]*phi+p[2]*phi^2+p[3]*phi^p[4];
Intermediate curves
>function mpolyinter(phi,phi0,m0,alpha,pads,pdes)
mtmp = m0 + alpha * 0.5 * (mpoly(phi,pads)-mpoly(phi0,pads)..
+ mpoly(phi,pdes)-mpoly(phi0,pdes));
return mtmp * (mtmp>mpoly(phi,pads))*(mtmp<mpoly(phi,pdes))..
+ mpoly(phi,pads) * (mtmp<=mpoly(phi,pads))..
+ mpoly(phi,pdes) * (mtmp>=mpoly(phi,pdes));
endfunction
-----
Overhygroscopic function definitions
Gauss 4-modal (i=1..4); mi, pCi, Si
>function mGauss(pC,mi,pCi,Si)
return mi[1]*normaldis((pCi[1]-pC)/Si[1])+mi[2]*normaldis((pCi[2]-pC)/Si[2])..
+mi[3]*normaldis((pCi[3]-pC)/Si[3])+mi[4]*normaldis((pCi[4]-pC)/Si[4]);
endfunction
>function mGaussinv(m,mi,pCi,Si):=bisectmap('mGauss',0,10,m; mi,pCi,Si);
Hogarth-Parlange function
>function mHPads(h,hae,hwe,h0,lambda,msat)
return msat/(1+lambda-lambda*hwe/hae)*(..
((hae/h)^lambda+lambda/h0*(hae/h0)^lambda*(h-hwe))*(h>hae)..
+((1+lambda-lambda*(h/hae)+lambda/h0*(hae/h0)^lambda*(h-hwe)) *(hae>=h)*(h>hwe)))..
+msat*(h<=hwe);
endfunction
>function mHPdes(h,hae,hwe,h0,lambda,msat)
return msat*(hae/h)^lambda*((1+lambda-lambda*hwe/h)/(1+lambda-lambda*hwe/hae)) *(h>hae)..
+msat*(h<=hae);
endfunction
Feng-Fredlund function
>function mFF(h,b,d,msat)
return msat*b/(b+h^d);
endfunction
Mualem Universal function
>function mMUNIads(pC,msat,mi,pCi,Si)
return msat*(1-sqrt(max(0,1-mGauss(pC,mi,pCi,Si)/msat)));
endfunction
Parallel Shift function
>function mPARads(pC,deltapC,mi,pCi,Si)
return mGauss(pC+deltapC,mi,pCi,Si);
endfunction
>function mPAR2ads(pC,deltapC,scale,mhyg,msat,mi,pCi,Si)
deltapC2=deltapC+(scale-1)*(mGauss(pC+deltapC,mi,pCi,Si)-mhyg)/(msat-mhyg);
return mGauss(pC+deltapC2,mi,pCi,Si);
endfunction
Final Model: Average Mualem 77 & Parallel
>function mAVGads(pC,deltapC,msat,mi,pCi,Si)
return (mMUNIads(pC,msat,mi,pCi,Si)+mPARads(pC,deltapC,mi,pCi,Si))/2;
endfunction
-----
Overhygroscopic intermediate curves
Mualem 1974 Model

```



```
>function mM74primdes(pC,pC1,deltapC,msat,mi,pCi,Si)
ma=mAVGads(pC,deltapC,msat,mi,pCi,Si);
ma1=mAVGads(pC1,deltapC,msat,mi,pCi,Si);
md=mGauss(pC,mi,pCi,Si);
return ( ma+(ma1-ma)/(msat-ma)*(md-ma) ) * (pC>=pC1)..
      + ma * (pC<pC1);
endfunction
>function mM74primads(pC,pC1,deltapC,msat,mi,pCi,Si)
ma=mAVGads(pC,deltapC,msat,mi,pCi,Si);
ma1=mAVGads(pC1,deltapC,msat,mi,pCi,Si);
md=mGauss(pC,mi,pCi,Si);
md1=mGauss(pC1,mi,pCi,Si);
return ( ma+(msat-ma)/(msat-ma1)*(md1-ma1) ) * (pC<=pC1)..
      + md * (pC>pC1);
endfunction
Muallem implicit Model (1984)
>function Pd(m,deltapC,msat,mi,pCi,Si)
ma=mAVGads(mGaussinv(m,mi,pCi,Si),deltapC,msat,mi,pCi,Si);
return msat*(msat-m)/(msat-ma)^2;
endfunction
>function mM84primdes(pC,pC1,deltapC,msat,mi,pCi,Si)
ma=mAVGads(pC,deltapC,msat,mi,pCi,Si);
ma1=mAVGads(pC1,deltapC,msat,mi,pCi,Si);
md=mGauss(pC,mi,pCi,Si);
md1=mGauss(pC1,mi,pCi,Si);
m=mM74primdes(pC,pC1,deltapC,msat,mi,pCi,Si);
loop 1 to 4
Pdm=Pd(m,deltapC,msat,mi,pCi,Si);
m=(ma1-Pdm*(msat-ma)*(ma1-ma)/msat)*(pC>=pC1)+ma*(pC<pC1);
end;
return m;
endfunction
>function mM84primads(pC,pC1,deltapC,msat,mi,pCi,Si)
ma=mAVGads(pC,deltapC,msat,mi,pCi,Si);
ma1=mAVGads(pC1,deltapC,msat,mi,pCi,Si);
md=mGauss(pC,mi,pCi,Si);
md1=mGauss(pC1,mi,pCi,Si);
Pdm1=Pd(md1,deltapC,msat,mi,pCi,Si);
m=(md1+Pdm1*(msat-ma1)*(ma-ma1)/msat)*(pC<=pC1)+md*(pC>pC1);
return m;
endfunction
Slope Model
>function m0Hinter(pC,pC0,m0,alphaOH,deltapC,msat,mi,pCi,Si)
ma= mAVGads(pC, deltapC,msat,mi,pCi,Si);
ma0=mAVGads(pC0,deltapC,msat,mi,pCi,Si);
md= mGauss(pC, mi,pCi,Si);
md0=mGauss(pC0,mi,pCi,Si);
mtmp = m0 + alphaOH * 0.5*(ma-ma0+md-md0);
return mtmp * (mtmp>ma)*(mtmp<md)..
      + ma * (mtmp<=ma)..
      + md * (mtmp>=md);
endfunction
-----
Combined Functions hyg-oh
>function mHyg0hAds(pC,pC1ads,pC2ads,ppolyadscorr,deltapC,msat,mi,pCi,Si)
mhyg1=mpoly(phiOpC(pC1ads),ppolyadscorr);
moh2= mAVGads(pC2ads,deltapC,msat,mi,pCi,Si);
return mpoly(phiOpC(pC),ppolyadscorr) * (pC>=pC1ads)..
      +(mhyg1+(moh2-mhyg1)/(pC2ads-pC1ads)*(pC-pC1ads))*(pC1ads>pC)*(pC>=pC2ads)..
```

```

+ mAVGads(pC,deltapC,msat,mi,pCi,Si)      *(pC2ads>pC);
endfunction
>function mHyg0hDes(pC,pC1des,pC2des,ppolydescorr,deltapC,msat,mi,pCi,Si)
mhyg1=mpoly(phi0pC(pC1des),ppolydescorr);
moh2= mGauss(pC2des,mi,pCi,Si);
return mpoly(phi0pC(pC),ppolydescorr)      *(pC>=pC1des)..
+ (mhyg1+(moh2-mhyg1)/(pC2des-pC1des)*(pC-pC1des))*(pC1des>pC)*(pC>=pC2des)..
+ mGauss(pC,mi,pCi,Si)      *(pC2des>pC);
endfunction
>function mHyg0hinter(pC,pC0,m0,alpha0H,pC1ads,pC2ads,pC1des,pC2des,
ppolyadscorr,ppolydescorr,deltapC,msat,mi,pCi,Si)
ma= mHyg0hAds(pC, pC1ads,pC2ads,ppolyadscorr,deltapC,msat,mi,pCi,Si);
ma0=mHyg0hAds(pC0,pC1ads,pC2ads,ppolyadscorr,deltapC,msat,mi,pCi,Si);
md= mHyg0hDes(pC, pC1des,pC2des,ppolydescorr,deltapC,msat,mi,pCi,Si);
md0=mHyg0hDes(pC0,pC1des,pC2des,ppolydescorr,deltapC,msat,mi,pCi,Si);
mtmp = m0 + alpha0H*0.5*(ma-ma0+md-md0);
return mtmp * (mtmp>ma)*(mtmp<md)..
+ ma * (mtmp<=ma)..
+ md * (mtmp>=md);
endfunction
-----
Deviation measures (msq, R2)
>function msq('fcalc',fexp,phi)
return sum((fcalc(phi,args())-fexp)^2)/length(phi);
endfunction
>function R2('fcalc',fexp,phi)
favg=sum(fexp)/length(fexp);
all=sum((fexp-favg)^2);
unexplained=sum((fexp-fcalc(phi,args()))^2);
return (all-unexplained)/all;
endfunction
Gauss 4-modal Parameter optimisation (msq)
=====
>clg;
>setplot(-max(pCdes),-min(pCdes),0,1.2*max(mdes)); xplot(); frame();
>tx=['Des.(exp)','Ads.(exp)','Des.(Gauss)'];
>sty=['<','[]','_']; col=[10,4,10]; th=[2,1,1];
>plot2d(-pCdes, mdes, points=1, style=sty[1], color=col[1], thickness=th[1], add=1);
>plot2d(-pCads, mads, points=1, style=sty[2], color=col[2], thickness=th[2], add=1);
>insimg;

```



```

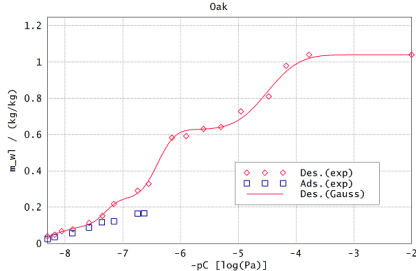
>
Set fixed jump points pC manually
>pCiGauss, //pCiGauss= [7.8, 6.5, 5.6, 3.9];
8.2 7.3 6.4 4.5
Set guess values for moisture content mi and standard dev. Si
>miGauss, //miGauss= [0.2, 0.4, 0.2, 0.2];
0.0995829 0.150436 0.378519 0.411136
>SiGauss, //SiGauss= [0.5, 0.5, 0.5, 0.5];

```

```

0.364059 0.195199 0.234229 0.432331
>
Mean square minimisation for fixed pC
>function msqgaussdes(p)
useglobal;
return sum((mdes-mGauss(pCdes,p[1:4],pCiGauss,p[5:8]))^2)..
+100*sum((p[1:4]<0)*(-p[1:4])).. // No negative mi
+100*sum((p[5:8]<0.15)*(0.15-p[5:8])).. // No steep slopes
+100*(mdessat-mGauss(pCdessat,p[1:4],pCiGauss,p[5:8]))^2; //Pass through msat
endfunction
>p=miGauss|SiGauss, p=neldermin("msqgaussdes",p)
0.0995829 0.150436 0.378519 0.411136 0.364059 0.195199 0.234229 0.432331
0.0995829 0.150436 0.378519 0.411136 0.364059 0.195199 0.234229 0.432331
>miGauss=p[1:4]; SiGauss=p[5:8]; clear p;
>pC=2:0.01:9;
>plot2d(-pC,mGauss(pC,miGauss,pCiGauss,SiGauss),color=col[3],
thickness=th[3],style=sty[3],add=1);
>xlabel("-pC [log(Pa)]"); ylabel("m_wl / (kg/kg)"); title(material);
>plotlegend(tx,sty,col,th,550,600,bgsc=1.3);
>insimg; savepng("5-Material_OH-001-"|material,918,560);

```



#### Result evaluation (R2)

```

>R2("mGauss",mdes,pCdes; miGauss,pCiGauss,SiGauss)
0.997358

```

#### Result parameters

```

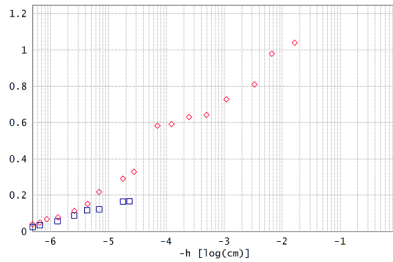
>miGauss, pCiGauss, SiGauss
0.0995829 0.150436 0.378519 0.411136
8.2 7.3 6.4 4.5
0.364059 0.195199 0.234229 0.432331
Hogarth Parlange (HP) and Feng-Fredlund (FF) model
=====

```

```

>clg; shrinkwindow();
>setplot(-log10(hdes0),-log10(hdessat),0,1.2*mdessat); xplot(); frame();
>xgrid(xlogticks(plot()[1],plot()[2],10),ticks=0);
>plot2d(-log10(hdes), mdes, points=1, style=sty[1], color=col[1], add=1);
>plot2d(-log10(hads), mads, points=1, style=sty[2], color=col[2], add=1);
>xlabel("-h [log(cm)]");
>insimg;

```



#### Hogarth-Parlange Model:

Set fixed value for water entry point hwe (adsorption)

```
>hweHP, //hweHP=
5
```

Set guess values for air entry point hae (desorption)  
for ads/des meeting point h0  
for slope exponent lambda

```
>haeHP, //haeHP=300
```

```
188.878
```

```
>h0HP, //h0HP=
```

```
1e+007
```

```
>lambdaHP, //lambdaHP=
```

```
0.222278
```

```
>
```

Mean squares dependent on  $p=[hae,lambdaHP]$

```
>function msqHPdes(p)
```

```
useglobal;
```

```
return sum((mdes-mHPdes(hdes,p[1],hweHP,h0HP,p[2],mdessat))^2)..
```

```
+100*sum((p[1:2]<0)*(-p[1:2]))..
```

```
+100*sum((p[1]<hweHP)*(hweHP-p[1]));
```

```
endfunction
```

```
>p=haeHP|lambdaHP, p=neldermin('msqHPdes',p)
```

```
188.878 0.222278
```

```
188.878 0.222278
```

```
>haeHP=p[1]; lambdaHP=p[2]; clear p;
```

Plot Hogarth-Parlange

```
>clg;
```

```
>shrinkwindowleft;
```

```
>setplot(-log10(h0HP),0,0,1.2*mdessat); xplot(); frame();
```

```
>logh=0:0.2:log10(h0HP);
```

```
>txexp=['Des. (exp)','Ads. (exp)']; styexp=['<>','[]']; colexp=[10,4]; thexp=[2,2];
```

```
>tx=['Des.(Hogarth)','Ads.(Hogarth)']; sty=['<>','[]','-', '-']; col=[10,4]; th=[2,2];
```

```
>plot2d(-log10(hdes),mdes,points=1,style=styexp[1],color=colexp[1],
thickness=thexp[1],add=1);
```

```
>plot2d(-log10(hads),mads,points=1,style=styexp[2],color=colexp[2],
thickness=thexp[2],add=1);
```

```
>plot2d(-logh, mHPdes(10^(logh),haeHP,hweHP,h0HP,lambdaHP,mdessat),..
```

```
> style=sty[1],color=col[1],thickness=th[1],add=1);
```

```
>plot2d(-logh, mHPads(10^(logh),haeHP,hweHP,h0HP,lambdaHP,mdessat),..
```

```
> style=sty[2],color=col[2],thickness=th[2],add=1);
```

```
>xlabel('-h [log(cm)]'); ylabel('m_wl / (kg/kg)');
```

Feng and Fredlund Model

Set guess values for b and d

```
>bFFdes, //bFFdes=
```

```
107.589
```

```
>dFFdes, //dFFdes=
```

```
0.510803
```

Set scale value for non-parallel adsorption

```
>scaleFFads2, //scaleFFads2=
```

```
1.3
```

```
>
```

Mean squares dependent on  $p=[b,d]$

```
>function msqFFdes(p)
```

```
useglobal;
```

```
return sum((mdes-mFF(hdes,p[1],p[2],mdessat))^2);
```

```
endfunction
```

```
>p=bFFdes|dFFdes, p=neldermin('msqFFdes',p)
```

```
107.589 0.510803
```

```
107.589 0.510803
```

```
>bFFdes=p[1]; dFFdes=p[2]; clear p;
```

```
>dFFads=dFFdes; dFFads2=dFFads/scaleFFads2;
```

```
>bFFads= mdessat*hadssat^dFFads/ (mdessat-madssat);
```

```
>bFFads2=mdessat*hadssat^dFFads2/(mdessat-madssat);
```

Plot Feng-Fredlund

```
>shrinkwindowright();
```

```
>setplot(-log10(h0HP),0,0,1.2*mdessat); xplot(); frame();
```

```
>logh=0:0.05:log10(h0HP);
```

```
>tx=['Des. (FengFredlund)', 'Ads. (FengFredlund)', 'Ads. (FengFredlund2)'];
```

```
>sty=['-', '-', '-', '-']; col=[10,4,4]; th=[2,2,2];
```

```
>plot2d(-log10(hdes),mdes,points=1,style=styexp[1],color=colexp[1],  
thickness=thexp[1],add=1);
```

```
>plot2d(-log10(hads),mads,points=1,style=styexp[2],color=colexp[2],  
thickness=thexp[2],add=1);
```

```
>plot2d(-logh, mFF(10^(logh),bFFdes,dFFdes,mdessat),..
```

```
> style=sty[1],color=col[1],thickness=th[1],add=1);
```

```
>plot2d(-logh, mFF(10^(logh),bFFads,dFFads,mdessat),..
```

```
> style=sty[2],color=col[2],thickness=th[2],add=1);
```

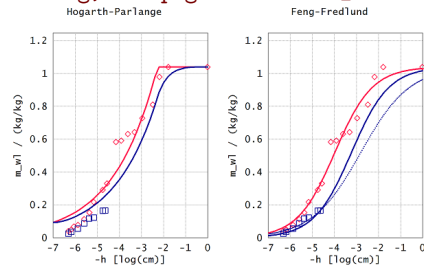
```
>plot2d(-logh, mFF(10^(logh),bFFads2,dFFads2,mdessat),..
```

```
> style=sty[3],color=col[3],thickness=th[3],add=1);
```

```
>xlabel('-h [log(cm)]'); ylabel('m_wl / (kg/kg)');
```

```
>ctext('Hogarth-Parlange', [256,0]); ctext('Feng-Fredlund', [768,0]);
```

```
>insimg; savepng('5-Material_OH-002-'|material,918,560); shrinkwindow; clear logh;
```



Mualem Universal, Parallel Shift

Parameter determination

```
>deltapCPAR=fmin(''(madssat-mGauss(x,miGauss,pCiGauss,SiGauss))^2',0,10) -pCadssat
```

```
0.697308
```

```
>scalePAR, //scalePAR=
```

```
1.3
```

```
>
```

Plot All Model Comparison

```
>clg;
```

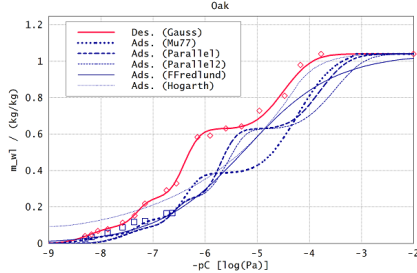
```
>pC=2:0.1:9;
```

```
>setplot(min(-pC),max(-pC),0,1.2*mdessat); xplot(); frame();
```

```

>tx=['Des. (Gauss)', 'Ads. (Mu77)', 'Ads. (Parallel)', 'Ads. (Parallel2)',...
>    'Ads. (FFredlund)', 'Ads. (Hogarth)'];
>sty=['-', '--', '._', '._', '._', '._'];
>col=[10,4,4,4,4,4]; th=[2,3,2,1,1,1];
>plot2d(-pCdes, mdes, points=1,style=styexp[1],color=colexp[1],thickness=thexp[1],add=1);
>plot2d(-pCads, mads, points=1,style=styexp[2],color=colexp[2],thickness=thexp[2],add=1);
>plot2d(-pC,mGauss(pC,miGauss,pCiGauss,SiGauss),...
>    style=sty[1],color=col[1],thickness=th[1],add=1);
>plot2d(-pC,mMUNIads(pC,mdessat,miGauss,pCiGauss,SiGauss),...
>    style=sty[2],color=col[2],thickness=th[2],add=1);
>plot2d(-pC,mPARads(pC,deltapCPAR,miGauss,pCiGauss,SiGauss),...
>    style=sty[3],color=col[3],thickness=th[3],add=1);
>plot2d(-pC,mPAR2ads(pC,deltapCPAR,scalePAR,mdssat,mdessat,miGauss, pCiGauss,SiGauss),...
>    style=sty[4],color=col[4],thickness=th[4],add=1);
>plot2d(-pC,mFF(h0pC(pC),bFFads,dFFads,mdessat),...
>    style=sty[5],color=col[5],thickness=th[5],add=1);
>plot2d(-pC,mHPads(h0pC(pC),haeHP,hweHP,h0HP,lambdHP,mdessat),...
>    style=sty[6],color=col[6],thickness=th[6],add=[1]);
>xlabel('-pC [log(Pa)]'); ylabel('m_wl / (kg/kg)'); title(material);
>plotlegend(tx,sty,col,th,145,80,bgsc=1.3);
>insimg; savepng('5-Material_OH-003-'|material,918,560);

```

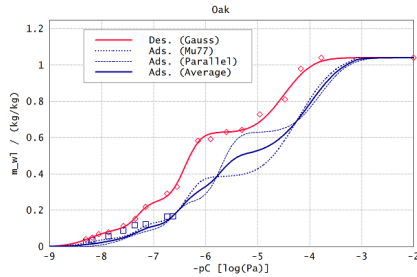


Plot final model

```

=====
>clg;
>pC=2:0.1:9;
>setplot(min(-pC),max(-pC),0,1.2*mdessat); xplot(); frame();
>tx=['Des. (Gauss)', 'Ads. (Mu77)', 'Ads. (Parallel)', 'Ads. (Average)'];
>sty=['-', '--', '._', '._', '._']; col=[10,4,4,4]; th=[2,2,1,2];
>plot2d(-pCdes, mdes, points=1,style=styexp[1],color=colexp[1],thickness=thexp[1],add=1);
>plot2d(-pCads, mads, points=1,style=styexp[2],color=colexp[2],thickness=thexp[2],add=1);
>plot2d(-pC,mGauss(pC,miGauss,pCiGauss,SiGauss),...
>    style=sty[1],color=col[1],thickness=th[1],add=1);
>plot2d(-pC,mMUNIads(pC,mdessat,miGauss,pCiGauss,SiGauss),...
>    style=sty[2],color=col[2],thickness=th[2],add=1);
>plot2d(-pC,mPARads(pC,deltapCPAR,miGauss,pCiGauss,SiGauss),...
>    style=sty[3],color=col[3],thickness=th[3],add=1);
>plot2d(-pC,mAVGads(pC,deltapCPAR,mdessat,miGauss,pCiGauss,SiGauss),...
>    style=sty[4],color=col[4],thickness=th[4],add=1);
>xlabel('-pC [log(Pa)]'); ylabel('m_wl / (kg/kg)'); title(material);
>plotlegend(tx,sty,col,th,185,95,bgsc=1.3);
>insimg; savepng('5-Material_OH-004-'|material,918,560);

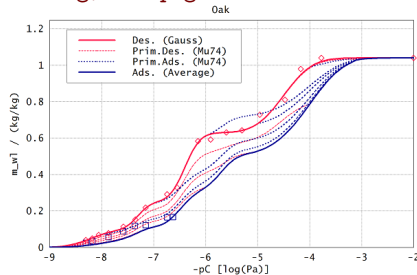
```



### Overhygroscopic intermediate curves

#### Model Mualem 74

```
>clg;
>pC=2:0.05:9;
>setplot(min(-pC),max(-pC),0,1.2*mdessat); xplot(); frame();
>tx=['Des. (Gauss)', 'Prim.Des. (Mu74)', 'Prim.Ads. (Mu74)', 'Ads. (Average)'];
>sty=['-', '-', '-', '-']; col=[10,10,4,4]; th=[2,1,2,2];
>plot2d(-pCdes, mdes, points=1,style=styexp[1],color=colexp[1],thickness=thexp[1],add=1);
>plot2d(-pCads, mads, points=1,style=styexp[2],color=colexp[2],thickness=thexp[2],add=1);
>plot2d(-pC,mM74primdes(pC,[3:8]',deltapCPAR,mdessat,miGauss, pCiGauss,SiGauss),...
> style=sty[2],color=col[2],thickness=th[2],add=1);
>plot2d(-pC,mM74primads(pC,[3:8]',deltapCPAR,mdessat,miGauss, pCiGauss,SiGauss),...
> style=sty[3],color=col[3],thickness=th[3],add=1);
>plot2d(-pC,mGauss(pC,miGauss,pCiGauss,SiGauss),...
> style=sty[1],color=col[1],thickness=th[1],add=1);
>plot2d(-pC,mAVGads(pC,deltapCPAR,mdessat,miGauss, pCiGauss,SiGauss),...
> style=sty[4],color=col[4],thickness=th[4],add=1);
>xlabel("-pC [log(Pa)]"); ylabel("m_wl / (kg/kg)"); title(material);
>plotlegend(tx,sty,col,th,145,95,bgsc=1.3);
>insimg; savepng("5-Material_OH-005-"+material,918,560);
```



#### Slope Model

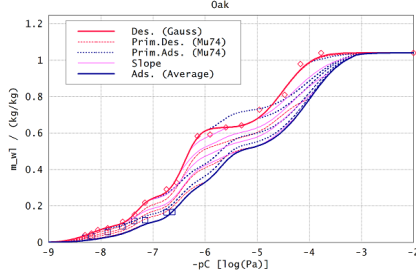
Adjust  $\alpha_{OH}$  according to plot below.

```
>alphaOH, //alphaOH=0.75
0.8
>
>tx=['Des. (Gauss)', 'Prim.Des. (Mu74)', 'Prim.Ads. (Mu74)', 'Slope', 'Ads. (Average)'];
>sty=['-', '-', '-', '-', '-']; col=[10,10,4,14,4]; th=[2,1,2,1,2];
>pCinterOH=5*ones(1,4)
5 5 5 5
>minterOH=linspace(mAVGads(5,deltapCPAR,mdessat,miGauss,pCiGauss,SiGauss),...
> mGauss(5,miGauss,pCiGauss,SiGauss),3)
0.528444 0.578766 0.629088 0.67941
>plot2d(-pC,mOHinter(pC,pCinterOH',minterOH',alphaOH,deltapCPAR,
mdessat,miGauss,pCiGauss,SiGauss),...
> style=sty[4],color=col[4],thickness=th[4],add=1);
>plot2d(-pC,mGauss(pC,miGauss,pCiGauss,SiGauss),
```

```

style=sty[1],color=col[1],thickness=th[1],add=1);
>plot2d(-pC,mAVGads(pC,deltapCPAR,mdessat,miGauss,pCiGauss,SiGauss),...
> style=sty[5],color=col[5],thickness=th[5],add=1);
>plotlegend(tx,sty,col,th,145,80,bgscale=1.3);
>insimg; savepng('5-Material_OH-006-'|material,918,560);

```



-----

Model Mualem 1984 (dep. domains implicit)

Plot intermediate curves

```
>clg;
```

Region in which Gauss function is invertible

```
>pC=3:0.1:9;
```

```
>
```

```

>setplot(min(-pC),max(-pC),0,1.2*mdessat); xplot(); frame();
>tx=['Des. (Gauss)', 'Prim.Des. (Mu84)', 'Prim.Ads. (Mu84)', 'Ads. (Average)'];
>sty=['-', '--', '...', '-.-']; col=[10,10,4,4]; th=[2,1,2,2];
>plot2d(-pCdes, mdes, points=1,style=styexp[1],color=colexp[1],thickness=thexp[1],add=1);
>plot2d(-pCads, mads, points=1,style=styexp[2],color=colexp[2],thickness=thexp[2],add=1);
>plot2d(-pC,mM84primdes(pC,[4:6]',deltapCPAR,mdessat,miGauss, pCiGauss,SiGauss),...
> style=sty[2],color=col[2],thickness=th[2],add=1);
>plot2d(-pC,mM84primads(pC,[6:8]',deltapCPAR,mdessat,miGauss, pCiGauss,SiGauss),...
> style=sty[3],color=col[3],thickness=th[3],add=1);
>plot2d(-pC,mGauss(pC,miGauss,pCiGauss,SiGauss),...
> style=sty[1],color=col[1],thickness=th[1],add=1);
>plot2d(-pC,mAVGads(pC,deltapCPAR,mdessat,miGauss,pCiGauss,SiGauss),...
> style=sty[4],color=col[4],thickness=th[4],add=1);
>xlabel('-pC [log(Pa)]'); ylabel('m_wl / (kg/kg)'); title(material);
>plotlegend(tx,sty,col,th,145,80,bgscale=1.3);

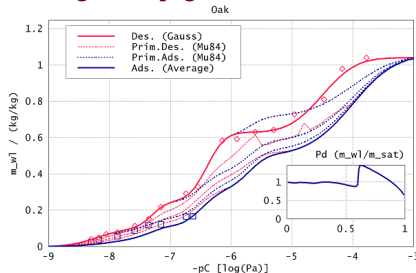
```

Inset: Domain correction function

```

>window(670,600,950,800);
>t=0.01:0.01:0.99;
>Pdt=Pd(t*mdessat,deltapCPAR,mdessat,miGauss,pCiGauss,SiGauss);
>setplot(0,1,0,max(Pdt));
>hold on; plotbar(0,0,1,max(Pdt)); hold off;
>frame(); xgrid([0,0.5,1]); ygrid([0:0.5:2]);
>plot2d(t,Pdt,color=4,thickness=2,add=1);
>rtext('Pd (m_wl/m_sat)',[950,600-1.5*textheight]);
>shrinkwindow();
>insimg; savepng('5-Material_OH-007-'|material,918,560);

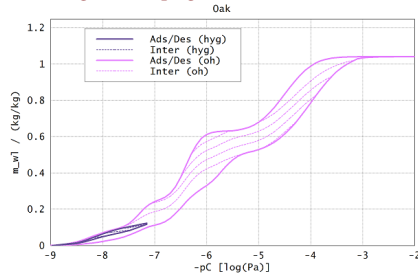
```





=====  
 Combination of hygroscopic and overhygroscopic region  
 Departure points of intermediate curves

```
>phiinterhyg=[0.3,0.5,0.7]
0.3 0.5 0.7
>minterhyg=mpoly(phiinterhyg,ppolydescorr)
0.0409888 0.0665927 0.0911838
Plot curve system
>clg;
>pC=2:0.1:9;
>phi=0.001:0.1:phihyg;
>setplot(min(-pC),max(-pC),0,1.2*mdessat); xplot(); frame();
>tx=["Ads/Des (hyg)", "Inter (hyg)", "Ads/Des (oh)", "Inter (oh)"];
>sty=["-", "--", "-.", "-"]; col=[15,15,13,13]; th=[2,1,2,1];
>plot2d(-pC,mGauss(pC,miGauss,pCiGauss,SiGauss),...
> style=sty[3],color=col[3],thickness=th[3],add=1);
>plot2d(-pC,mAVGads(pC,deltapCPAR,mdessat,miGauss,pCiGauss,SiGauss),...
> style=sty[3],color=col[3],thickness=th[3],add=1);
>plot2d(-pC,mOHinter(pC,pCinterOH',minterOH',alphaOH,
deltapCPAR,mdessat,miGauss,pCiGauss,SiGauss),...
> style=sty[4],color=col[4],thickness=th[4],add=1);
>plot2d(-pC0phi(phi),mpoly(phi,ppolyadscorr)_mpoly(phi,ppolydescorr),...
> style=sty[1],color=col[1],thickness=th[1],add=1);
>plot2d(-pC0phi(phi),mpolyinter(phi,phiinterhyg',minterhyg',alphahyg,
ppolyadscorr,ppolydescorr),...
> style=sty[2],color=col[2],thickness=th[2],add=1);
>xlabel("-pC [log(Pa)]"); ylabel("m_wl / (kg/kg)"); title(material);
>plotlegend(tx,sty,col,th,185,95,bgsc=1.3);
>insimg; savepng("5-Material_OH-008-"|material,918,560);
```



-----  
 Combined Function hyg-oh

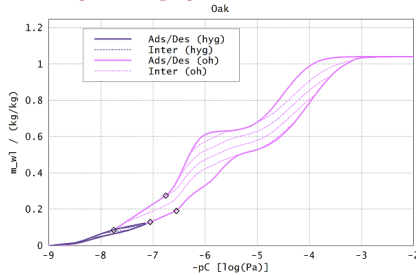
Check interpolation points

```
>pC1ads, pC2ads, //pC1ads=pChyg, pC2ads=pChyg-0.5
7.0521
6.5521
>pC1des, pC2des, //pC1des=pChyg+0.7, pC2des=pChyg-0.3
7.7521
6.7521
>
>m1ads=mpoly(phi0pC(pC1ads),ppolyadscorr),
m2ads=mAVGads(pC2ads,deltapCPAR,mdessat,miGauss,pCiGauss,SiGauss)
0.129046
0.190636
>m1des=mpoly(phi0pC(pC1des),ppolydescorr), m2des=mGauss(pC2des,miGauss,pCiGauss,SiGauss)
0.0860563
0.27477
>clg;
>setplot(min(-pC),max(-pC),0,1.2*mdessat); xplot(); frame();
```

```

>plot2d(-pC,mHygOhDes(pC,pC1des,pC2des,ppolydescorr,deltapCPAR,
mdessat,miGauss,pCiGauss,SiGauss),..
> style=sty[3],color=col[3],thickness=th[3],add=1);
>plot2d(-pC,mHygOhAds(pC,pC1ads,pC2ads,ppolyadscorr,deltapCPAR,
mdessat,miGauss,pCiGauss,SiGauss),..
> style=sty[3],color=col[3],thickness=th[3],add=1);
>plot2d(-pC,mHygOhinter(pC,pCinterOH',minterOH',alphaOH, pC1ads,pC2ads,pC1des,pC2des,..
> ppolyadscorr,ppolydescorr,deltapCPAR,mdessat,miGauss,pCiGauss,SiGauss),..
> style=sty[4],color=col[4],thickness=th[4],add=1);
>plot2d(-pC0phi(phi),mpoly(phi,ppolyadscorr)_mpoly(phi,ppolydescorr),..
> style=sty[1],color=col[1],thickness=th[1],add=1);
>plot2d(-pC0phi(phi),mpolyinter(phi,phiinterhyg',minterhyg',alphahyg,
ppolyadscorr,ppolydescorr),..
> style=sty[2],color=col[2],thickness=th[2],add=1);
>plot2d(-[pC1ads,pC2ads,pC1des,pC2des],[m1ads,m2ads,m1des,m2des],
points=1,style='<>',color=1,add=1);
>xlabel('-pC [log(Pa)]'); ylabel('m_wl / (kg/kg)'); title(material);
>plotlegend(tx,sty,col,th,185,95,bgscale=1.3);
>insimg; savepng('5-Material_OH-009-'|material,918,560);

```

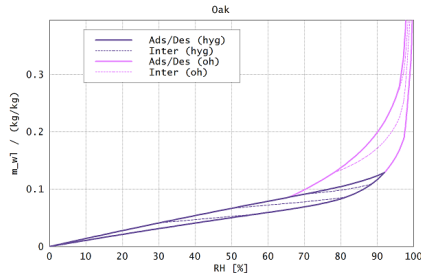


Plot over relative humidity

```

>clg;
>phi=0.001:0.01:phihyg|phihyg; phiOH=0.001:0.01:0.97|0.971:0.001:0.999;
>setplot(0,100,0,2*mhyg); xplot(); frame();
>plot2d(phiOH*100,mHygOhDes(pC0phi(phiOH),pC1des,pC2des, ppolydescorr,deltapCPAR,...
> mdessat,miGauss,pCiGauss,SiGauss),..
> style=sty[3],color=col[3],thickness=th[3],add=1);
>plot2d(phiOH*100,mHygOhAds(pC0phi(phiOH),pC1ads,pC2ads,
ppolyadscorr,deltapCPAR,mdessat,..
> miGauss,pCiGauss,SiGauss),..
> style=sty[3],color=col[3],thickness=th[3],add=1);
>plot2d(phiOH*100,mHygOhinter(pC0phi(phiOH),pCinterOH',minterOH',
alphaOH,pC1ads,pC2ads,pC1des,pC2des,..
> ppolyadscorr,ppolydescorr,deltapCPAR,mdessat,miGauss,pCiGauss,SiGauss),..
> style=sty[4],color=col[4],thickness=th[4],add=1);
>plot2d(phi*100,mpoly(phi,ppolyadscorr)_mpoly(phi,ppolydescorr),..
> style=sty[1],color=col[1],thickness=th[1],add=1);
>plot2d(phi*100,mpolyinter(phi,phiinterhyg',minterhyg',alphahyg,
ppolyadscorr,ppolydescorr),..
> style=sty[2],color=col[2],thickness=th[2],add=1);
>xlabel('RH [%]'); ylabel('m_wl / (kg/kg)'); title(material);
>plotlegend(tx,sty,col,th,185,95,bgscale=1.3);
>insimg; savepng('5-Material_OH-010-'|material,918,560); clear(phi,phiOH);

```



```
=====
```

Create data vectors

```
>pCmax=9; pCmin=2;
>phicalchyg=phiOpC(pCmax)|0.04:0.04:phihyg-0.04|phihyg
0.000613945 0.04 0.08 0.12 0.16 0.2 0.24 0.28 0.32 0.36 0.4 0.44
0.48 0.52 0.56 0.6 0.64 0.68 0.72 0.76 0.8 0.84 0.88 0.92
>pCcalchyg= pC0phi(phicalchyg)
9 8.63873 8.53341 8.45742 8.39409 8.3377 8.28549 8.23584 8.18772
8.14033 8.09306 8.04536 7.9967 7.94656 7.89432 7.8393 7.78064 7.71723
7.64757 7.56947 7.47961 7.37246 7.23767 7.0521
>mcalchygdes=mpoly(phicalchyg,ppolydescorr)
8.70565e-005 0.00564474 0.0112342 0.0167685 0.0222474 0.0276712 0.0330396
0.0383529 0.0436108 0.0488136 0.0539613 0.0590541 0.064093 0.0690798
0.0740191 0.0789205 0.0838034 0.0887055 0.0936968 0.0989028 0.104541
0.110981 0.118825 0.129046
>pCcalcfull=pCcalchyg|round(pC0phi(phihyg),1)-0.2:-0.2:pCmin+0.2|pCmin
9 8.63873 8.53341 8.45742 8.39409 8.3377 8.28549 8.23584 8.18772
8.14033 8.09306 8.04536 7.9967 7.94656 7.89432 7.8393 7.78064 7.71723
7.64757 7.56947 7.47961 7.37246 7.23767 7.0521 6.9 6.7 6.5 6.3 6.1
5.9 5.7 5.5 5.3 5.1 4.9 4.7 4.5 4.3 4.1 3.9 3.7 3.5 3.3 3.1 2.9
2.7 2.5 2.3 2
>phicalcfull=phiOpC(pCcalcfull)
0.000613945 0.04 0.08 0.12 0.16 0.2 0.24 0.28 0.32 0.36 0.4 0.44
0.48 0.52 0.56 0.6 0.64 0.68 0.72 0.76 0.8 0.84 0.88 0.92 0.942947
0.963613 0.976884 0.985352 0.990733 0.994143 0.9963 0.997664 0.998525
0.999069 0.999413 0.999629 0.999766 0.999852 0.999907 0.999941 0.999963
0.999977 0.999985 0.999991 0.999994 0.999996 0.999998 0.999999 0.999999
>mcalcfullads=mHygOhAds(pCcalcfull,pC1ads,pC2ads,ppolyadscorr,
deltapCPAR,mdessat,miGauss,pCiGauss,SiGauss)
6.69231e-005 0.00433304 0.00861089 0.0128336 0.0170011 0.0211134 0.0251706
0.0291725 0.0331194 0.0370112 0.0408483 0.0446316 0.048364 0.0520517
0.0557097 0.0593693 0.0630946 0.0670093 0.0713433 0.0765089 0.083222
0.0926909 0.106902 0.129046 0.147781 0.172417 0.207136 0.267414 0.311366
0.353405 0.413704 0.472316 0.504477 0.520343 0.538736 0.568833 0.613981
0.674446 0.7471 0.824921 0.898132 0.957733 0.999676 1.02882 1.03574
1.03842 1.03926 1.03947 1.03952
>mcalcfulldes=mHygOhDes(pCcalcfull,pC1des,pC2des,ppolydescorr,
deltapCPAR,mdessat,miGauss,pCiGauss,SiGauss)
8.70565e-005 0.00564474 0.0112342 0.0167685 0.0222474 0.0276712 0.0330396
0.0383529 0.0436108 0.0488136 0.0539613 0.0590541 0.064093 0.0690798
0.0740191 0.0789205 0.0838034 0.0926354 0.105782 0.120521 0.137478 0.1577
0.183136 0.218156 0.246859 0.28776 0.376712 0.501849 0.59068 0.62258
0.62914 0.632774 0.641746 0.662496 0.701484 0.760851 0.834106 0.907361
0.966728 1.00572 1.02647 1.03541 1.03854 1.03943 1.03963 1.03967 1.03967
1.03967 1.03967
```

```
-----
```

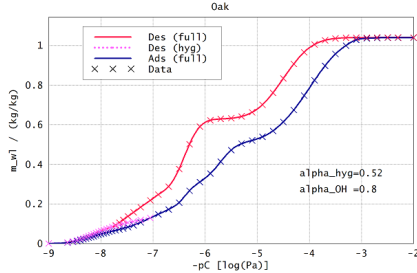
Spline interpolation

```
>tfull=-pCmax:0.05:pCmin;
>dfulldes=spline(-pCcalcfull,mcalcfulldes);
```

```

>dfullads=spline(-pCcalcfull,mcalcfullads);
>thyg=-pCmax:0.1:-pChyg;
>dhygdes=spline(-pCcalchyg,mcalchygdes);
Plot interpolation
>clg;
>setplot(-pCmax,-pCmin,0,1.1*max(mcalcfullads)); xplot(); frame();
>tx=['Des (full)', 'Des (hyg)', 'Ads (full)', 'Data'];
>sty=['-', '-', '-', 'x']; col=[10,14,4,1]; th=[2,3,2,1];
>plot2d(tfull,splineval(-pCcalcfull,mcalcfulldes,dfulldes,tfull),color=col[1],
thickness=th[1],style=sty[1],add=1);
>plot2d(thyg, splineval(-pCcalchyg,
mcalchygdes, dhygdes, thyg),color=col[2], thickness=th[2],style=sty[2],add=1);
>plot2d(tfull,splineval(-pCcalcfull,mcalcfullads,dfullads,tfull),color=col[3],
thickness=th[3],style=sty[3],add=1);
>plot2d(-pCcalcfull,mcalcfullads,points=1,style='x',color=4,add=1);
>plot2d(-pCcalcfull,mcalcfulldes,points=1,style='x',color=10,add=1);
>plot2d(-pCcalchyg, mcalchygdes, points=1,style='x',color=14,add=1);
>xlabel('-pC [log(Pa)]'); ylabel('m_wl / (kg/kg)'); title(material);
>plotlegend(tx,sty,col,th,185,95,bgsc=1.3);
>text('alpha_hyg='|niceform(alphahyg),[700,620]);
>text('alpha_OH ='|niceform(alphaOH), [700,620+1.5*textheight()]);
>insimg; savepng('5-Material_OH-011-'|material,918,560);

```



```

>

```

### Write Result

#### Overhygroscopic parameters

```

>open(outfile,'w');
>writeline('Material'); writeline(material); writeline;
>writeline('Hygroscopic parameters'); writeline('-----');
>writeline('Poly ads corr (C1, C2, C3, n3)');
>writematrix(ppolyadscorr,format='%0.10f');
>writeline('Poly des corr (C1, C2, C3, n3)');
>writematrix(ppolydescorr,format='%0.10f');
>writeline('phi_hyg');
>writeline(sprintf('%0.10f',phihyg)); writeline;
>writeline('alpha_hyg');
>writeline(sprintf('%0.10f',alphahyg)); writeline;
>writeline('Overhygroscopic parameters'); writeline('-----');
>writeline('Gauss (mi)');
>writematrix(miGauss,format='%0.10f');
>writeline('Gauss (pCi)');
>writematrix(pCiGauss,format='%0.10f');
>writeline('Gauss (Si)');
>writematrix(SiGauss,format='%0.10f');
>writeline('phi_des_sat, pC_des_sat, m_des_sat');
>writematrix([phidessat,pCdessat,mdessat],format='%0.10f');
>writeline('alphaOH');
>writeline(sprintf('%0.10f',alphaOH)); writeline;

```

```
>writeline('Hysteresis model parameters'); writeline('-----');
>writeline('Hogarth Parlange (hwe, hae, h0, lambda)');
>writematrix([hweHP,haeHP,h0HP,lambdaHP],format='%0.10f');
>writeline('Feng Fredlund (bdes,ddes, bads,dads)');
>writematrix([bFFdes,dFFdes,bFFads,dFFads],format='%0.10f');
>writeline('Feng Fredlund 2 (scaleads2,bads2,dads2)');
>writematrix([scaleFFads2,bFFads2,dFFads2],format='%0.10f');
>writeline('Parallel 1,2 (deltapC,scale)');
>writematrix([deltapCPAR,scalePAR],format='%0.10f');
>writeline('Hygroscopic-overhygroscopic connection'); writeline('-----');
>writeline('pC1ads, pC2ads, pC1des, pC2des');
>writematrix([pC1ads, pC2ads, pC1des, pC2des],format='%0.10f');
>writeline;
>close();
Data file for numerical calculation
>open(datafile,'w');
>writeline('Material'); writeline(material); writeline;
>writeline('Hygroscopic data'); writeline('-----');
>writeline('phi, pC, mdeshyg');
>writematrix(phicalchyg_pCcalchyg_mcalchygdes,format='%0.10f');
>writeline('phi_hyg');
>writeline(sprintf('%0.10f',phihyg)); writeline;
>writeline('alpha_hyg');
>writeline(sprintf('%0.10f',alphahyg)); writeline;
>writeline('Overhygroscopic data'); writeline('-----');
>writeline('phi, pC, mdesOH, madsOH');
>writematrix(phicalcfull_pCcalcfull_mcalcfulldes_mcalcfullads,format='%0.10f');
>writeline('alphaOH');
>writeline(sprintf('%0.10f',alphaOH)); writeline;
>close();
>
```

### A.3.9.3. Beispielmateriale und Hilfsfunktionen

```
// Mathematical functions and function patches
function div(x,y):=x/y-mod(x,y);
function exp(x):=(x>-500)*_exp(max(x,-500));
function normaldis(x):=_normaldis(max(-15,min(15,x)));
// Color and text settings
function owncolors()
## My favourite color settings
## Black text, grey grid, pure red, blue
useglobal;
setcolor(3,0.5,0.5,0.5); setcolor(2,0.0,0.0,0.0);
setcolor(4,0.0,0.0,1.0); setcolor(10,1.0,0.0,0.0);
textcolor(2); framecolor(3);
return "";
endfunction
// Plot functions
function shrinkwindowleft()
## shrinkwindowleft() takes the left half of the window
## (besides a title) for the plots.
##See: window, fullwindow, shrinkwindow
h=textheight(); b=textwidth();
window(8.5*b,2.5*h,511-2.5*b, 1023-4*h);
return window();
endfunction
```

```

function shrinkwindowright()
## shrinkwindowright() takes the left half of the window
## (besides a title) for the plots.
##See: window, fullwindow, shrinkwindow
h=textheight(); b=textwidth();
window(512+8.5*b,2.5*h,1023-2.5*b, 1023-4*h);
return window();
endfunction
function plotlegend(tx,sty,col,th,[n,m],bgcolor=0)
## Draws a legend in a 2d-Plot.
## tx,sty,col,th: Appearance of legend lines
## (text, style, color, thickness):
## tx[i],sty[i]:string; col[i],th[i]:integer
## [n,m]: Legend position (upper left corner)
##           in screen coordinates (0-1024,0-1024)
## bgcolor (0..16): Background Color (-1: No background)
##
## See also: text, coordinates, plot2d
##
## Example:
## tx=["a=1","a=2","a=3"]; sty=["-","--","o"];
## col=[3,10,10]; th=[2,1,1];
## x=-2:0.1:2;
## plot2d(x,1*x^2,style=sty[1],color=col[1],thickness=th[1],title="a*x^2");
## plot2d(x,2*x^2,style=sty[2],color=col[2],thickness=th[2],add=1);
## plot2d(x,3*x^2,style=sty[3],color=col[3],thickness=th[3],points=1,add=1);
## plotlegend(tx,sty,col,th,425,150);
##
N = length(tx);
if (length(sty)<>N || length(col)<>N || length(th)<>N)
then error("plotlegend: Dimensions of tx,sty,col,th must agree"); endif;
txlen=max(map("strlen",tx));
wxy=plot();
xmin=wxy[1]; xmax=wxy[2]; ymin=wxy[3]; ymax=wxy[4];
xscale=1.0*textwidth()*(xmax-xmin)/1024;
yscale=1.2*textheight()*(ymax-ymin)/1024;
{x0,y0}=fromscreen(n,m);
bgwidth =(2+10+2+txlen+3)*abs(xscale);
bgheight=(0.5+N+0.5)*abs(yscale);
if (bgcolor>=0) then
htmp=holding(); hold on;
barcolor(bgcolor);
plotbar(x0,y0-bgheight,bgwidth,bgheight);
holding(htmp);
endif;
lineX=x0+[2,7,12]*xscale;
for i=1 to N;
if sty[i]=="x" || sty[i]=="o" || sty[i]=="[]" || sty[i]=="<>"
then IsMarker=1; else IsMarker=0;
endif;
label(tx[i],x0+14*xscale, y0-(i-0.75)*yscale);
lineY=y0-i*yscale+[0,0,0];
plot2d(lineX,lineY, ..
color=col[i],style=sty[i],thickness=th[i], ..
points=IsMarker, add=1);
end;
return 0;
endfunction
// String and file IO Functions

```

```
function strcutspace(s)
## Deletes all spaces " " from a string
## Returns the new string
## See: substring
s0=s;
repeat;
n=strfind(s0," ",1);
if n==0 then break;
elseif n==1; s0=substring(s0,2,strlen(s0));
elseif n==strlen(s0); s0=substring(s0,1,strlen(s0)-1);
else s0=substring(s0,1,n-1)|substring(s0,n+1,strlen(s0));
endif;
end;
return s0;
endfunction
function strcmploose(s1,s2)
## Compares two strings loosely
## independent of upper/lowercase and of spaces " "
## Returns 0 if equal
## See: stringcompare
s10=toupper(strcutspace(s1));
s20=toupper(strcutspace(s2));
return stringcompare(s10,s20);
endfunction
function strinfile(fname,s)
## Returns 1 if string s is contained in file fname
## 0 otherwise
## See: strcmploose, getline
open(fname,"r");
repeat
if eof() then close(); return 0; break; endif;
s0=getline;
if strcmploose(s0,s)==0 then break; endif;
end;
close();
return 1;
endfunction
function getnextstring()
## Returns the next non-empty line in a file as string
## See: getline
repeat
if eof(); error("getnextstring: File empty"); endif;
s=getline;
if strlen(strcutspace(s))>0 then break; endif;
end;
return s;
endfunction
function getnextvector(n=1000)
## Returns the next vector in a file.
## Skips empty lines and text lines
## n: Maximum length of vector
## See: getvectorline
repeat if eof(); error("getnextvector: File empty"); endif;
{v,nv}=getvectorline(n);
if nv>0; break; endif;
end;
return v;
endfunction
function getnextmatrix(n=1000)
```

```

## Returns the next matrix in a file.
## Skips empty lines and text lines
## n: Maximum length of matrix rows
## Reads line by line. line = matrix row
## Stops reading if an empty line or row
## of unequal length is encountered
## See: getvectorline
v=getnextvector(n);
nv=length(v);
repeat
  if eof() then break; endif;
v0=getvectorline(n);
if length(v0)<>nv then break; endif;
v=v_v0;
end;
return v;
endfunction
function getnamedstring(fname,sname)
## Reads from file fname the next non-empty line
## after the string given by sname
## n: Maximum length of vector
## See: getnextstring, getline
open(fname,"r");
repeat
  if strcmplose(getnextstring,sname)==0 then break; endif;
end;
s=getnextstring;
close();
return s;
endfunction
function getnamedvector(fname,vname,n=1000)
## Reads from the file fname the next vector
## after the string given by vname
## n: Maximum length of vector
## See: getnextvector, getvectorline
open(fname,"r");
repeat
  if strcmplose(getnextstring,vname)==0 then break; endif;
end;
v=getnextvector(n);
close();
return v;
endfunction
function getnamedmatrix(fname,mname,n=1000)
## Reads from the file fname the next matrix
## after the string given by mname
## n: Maximum length of matrix rows
## See: getnextmatrix, getvector line
open(fname,"r");
repeat
  if strcmplose(getnextstring,mname)==0 then break; endif;
end;
m=getnextmatrix(n);
close;
return m;
endfunction
function writeline(string="")
## Writes a string to the opened file
## with a line break

```



```
## See: write  
r=write(string);  
putchar(10);  
return r;  
endfunction
```

# Variablen und Symbole

## Indizes

$k$	Richtungsindex ( $x, y, z$ )
$i, j, m, n$	Allgemeine Laufindizes
$REV$	Repräsentatives Elementarvolumen
$env$	Umgebungssystem / Reservoir (environment)
$tot$	Gesamtsystem aus System und Umgebung (total)
$intern$	Innerhalb des Systems
$extern$	Zwischen System und Umgebung
$irr$	Irreversibel (z.B. irreversible Zustandsänderung)
$eq$	Gleichgewicht (equilibrium)
$free$	Freie Phase, d.h. ohne Porenwechselwirkung
$ref$	Referenzzustand / Referenzbedingungen
$pores$	Allgemeine Porenwechselwirkung
$surf$	Oberflächenwechselwirkung (surface)
$VdW$	Van-der-Waals Modell
$ideal$	Modell des idealen Gases
$inert$	inert (nur Wärmespeicherung)
$diff$	Diffusionsprozess
$react$	Reaktionsprozess (reaction)
$diff + react$	Diffusions-Reaktionsprozess
$intr$	Intrinsische Luftfeuchte / Feuchtegehalt / Widerstand (bei zeitabhängiger Hysteresis)
$suc$	Saugspannung (suction)
$c$	Kapillar (capillary)
$\alpha, \beta$	allgemeine Phasen ( $s, \ell, g$ )
$i$	allgemeine Komponenten ( $w, a, m$ )
$i\alpha$	allgemeine Komponente in allgemeinem Phasenzustand, d.h. $i\alpha = (ag, wg, wl, ms)$
$g$	Gasphase (gas)
$\ell$	Flüssig- bzw. Kondensatphase (liquid)
$s$	feste Phase (solid)
$a$	inert Luftstickstoff (air)
$w\ell$	kondensiertes Wasser (water liquid)
$wg$	Wasserdampf (water gaseous)
$w$	Gesamtes Wasser (water)
$m$	feste Materials substanz (material)

## Römische Variablen

<i>Variable</i>	<i>Einheit</i>	<i>Definition</i>
$A$	$\text{m}^2$	Gesamtfläche
$A_{\alpha\beta}$	$\text{m}^2$	Grenzfläche zwischen Phasen $\alpha, \beta$
$A_{por}$	$\text{m}^2$	Innere Oberfläche des porösen Festkörpers (Flüssig-Fest-Grenzfläche $A_{\ell s}$ plus Gasförmig-Fest-Grenzfläche $A_{gs}$ )
$a_{\alpha\beta}$	$\text{m}^2/\text{kg}$	massenspezifische Grenzfläche zwischen Phasen $\alpha, \beta$
$a_w$	$\text{Pa m}^6$	Van-der-Waals-Bindungsenergie von Wasser
$b_w$	$1 \times 10^{-6} \text{ m}^3$	Van-der-Waals-Kovolumen von Wasser
$c_w$	—	Van-der-Waals-Wärmekapazität von Wasser
$c_{p,i\alpha}$	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	Druckkonstante massenspezifische Wärmekapazität von Komponente $i$ ( $w, a, m$ ) in Phasenzustand $\alpha$ ( $g, \ell, s$ )
$c_{V,i\alpha}$	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	Volumenkonstante massenspezifische Wärmekapazität von Komponente $i$ ( $w, a, m$ ) in Phasenzustand $\alpha$ ( $g, \ell, s$ )
$C$	—	kontextabhängig definierte Konstante
$C_{BET}$	—	BET-Konstante
$C_{corr,add}$	$\text{kg/kg}$	additiver Korrekturfaktor für hygroskopische Sorptionsmessung
$C_{corr,mult}$	—	multiplikativer Korrekturfaktor für hygroskopische Sorptionsmessung
$C_{corr,tot}$	—	gesamter multiplikativer Korrekturfaktor für hygroskopische Sorptionsmessung
$D$	$\text{m}^2/\text{s}$	Diffusivität
$d$	$\text{m}$	Porendurchmesser
$E$	$\text{J}$	Gesamtenergie
$E$	$[\text{E}]$	beliebige transportierte extensive Grösse
$e$	$[\text{E}]/\text{kg}$	massenspezifische extensive Grösse
$erf$	—	Gauss'sche Fehlerfunktion
$F$	$\text{J}$	Freie Energie
$f$	—	Zahl der Freiheitsgrade eines Teilchens
$f_w$	—	Zahl der Freiheitsgrade eines Wassermoleküls
$f_{\#}$	—	Zahl der Freiheitsgrade einer Teilchengruppe von $N_{\#}$ Teilchen
$f_{N_d}(\varphi_{12}, \varphi_{21})$	—	Domänenverteilungsfunktion im Modell unabhängiger allgemeiner Domänen mit 2 Zuständen
$f_{m_{wt}}(\varphi_{12}, \varphi_{21})$	—	Feuchteverteilungsfunktion im Modell unabhängiger elementarer Domänen
$f(\dots)$	—	Kontextabhängig definierte allgemeine Funktion
$G$	$\text{J}$	Gibbs-Energie
$g_{i\alpha}$	$\text{J/kg}$	massenspezifische Gibbs-Energie der Komponente $i\alpha$
$g$	$\text{m/s}^2$	Gravitationsbeschleunigung
$H$	$\text{J}$	Enthalpie
$h_{i\alpha}$	$\text{J/kg}$	massenspezifische Enthalpie der Komponente
$h$	$\text{J s}$	Planck'sches Wirkungsquantum
$h$	$\text{m}$	Kapillare Steighöhe („pressure head“)

<i>Variable</i>	<i>Einheit</i>	<i>Definition</i>
$h_{\text{hyg}}$	m	minimale hygroskopische Steighöhe
$I$	kg m/s	Impuls
$j^E$	[E]/s	Strom der Grösse $E$
$j^E$	[E]/m <sup>2</sup> s	Stromdichte der Grösse $E$
$K$	s	Leitfähigkeit
$k$	J/K	Boltzmann-Konstante
$k_{\text{diff}+\text{react}}$		Reaktionsratenkonstante bei Diffusions-Reaktionsprozess (z.B. Verdampfung / Kondensation)
$M$	kg	Gesamtmasse
$M_a$	kg	trockene Luftmasse
$M_w$	kg	gesamte Wassermasse
$M_m$	kg	Trockenmasse der Materialsubstanz
$M_{w(\ell+g)}$	kg	gesamte Wassermasse (wie $M_w$ )
$M_{wg}$	kg	Wasserdampfmasse
$M_{w\ell}$	kg	kondensierte Wassermasse
$M_{ms}$	kg	Trockenmasse der Materialsubstanz (wie $M_m$ )
$M_{\text{mol},w}$	kg/mol	Molmasse von Wasser
$M_{\text{mol},a}$	kg/mol	Molmasse von trockener Luft
$m_{w\ell}$	kg ( $\ell$ )/kg (s)	Feuchtegehalt (Kondensatmasse / Trockenmasse)
$m_{w\ell,\text{hyg}}$	kg ( $\ell$ )/kg (s)	Maximaler hygroskopischer Feuchtegehalt
$m_{w\ell,\text{sat}}$	kg ( $\ell$ )/kg (s)	Sättigungsfeuchtegehalt (effektive Sättigung)
$m_{w\ell,\text{ads}}$	kg ( $\ell$ )/kg (s)	Feuchtegehalt (Hauptadsorption)
$m_{w\ell,\text{des}}$	kg ( $\ell$ )/kg (s)	Feuchtegehalt (Hauptdesorption)
$m_{w\ell,\text{hyg},\text{ads}}$	kg ( $\ell$ )/kg (s)	Feuchtegehalt (Hauptadsorption, hygroskopisch)
$m_{w\ell,\text{hyg},\text{des}}$	kg ( $\ell$ )/kg (s)	Feuchtegehalt (Hauptdesorption, hygroskopisch)
$m_{w\ell,\text{oh},\text{ads}}$	kg ( $\ell$ )/kg (s)	Feuchtegehalt (Hauptadsorption, überhygroskopisch; $oh$ = overhygroscopic)
$m_{w\ell,\text{oh},\text{des}}$	kg ( $\ell$ )/kg (s)	Feuchtegehalt (Hauptdesorption, überhygroskopisch; $oh$ = overhygroscopic)
$m_{w\ell,\text{prim},\text{ads}}$	kg ( $\ell$ )/kg (s)	Feuchtegehalt (primäre Adsorption)
$m_{w\ell,\text{prim},\text{des}}$	kg ( $\ell$ )/kg (s)	Feuchtegehalt (primäre Desorption)
$m_{w\ell,\text{inter}}$	kg ( $\ell$ )/kg (s)	Feuchtegehalt (Zwischenkurve, allgemein; $inter$ = intermediate)
$m_{w\ell,\text{eq}}$	kg ( $\ell$ )/kg (s)	Gleichgewichts-Feuchtegehalt (bei zeitabhängiger Hysteresis)
$N_{\#}$	--	Absolute Teilchenzahl
$N_{\text{avogadro}}$	mol	Avogadro-Konstante
$N$	mol	Teilchenzahl in Mol
$N_a$	mol	Luftteilchenzahl in Mol
$N_w$	mol	Wasserteilchenzahl in Mol
$N_{w(\ell+g)}$	mol	Gesamte Wasserteilchenzahl in Mol (wie $N_w$ )
$N_{wg}$	mol	Dampfteilchenzahl in Mol
$N_{w\ell}$	mol	Kondensierte Wasserteilchenzahl in Mol
$N_m$	mol	Teilchenzahl der Materialsubstanz in Mol
$N_d$	mol	Zahl von Poren bzw. Domänen in der Domänentheorie ( $d$ = domain)
$P$		allgemeine intensive Zustandsgrösse

Variable	Einheit	Definition
$p$	$\text{N/m}^2$	allgemeiner Druck oder Gesamtdruck
$p_{ag}$	$\text{N/m}^2$	Partialdruck der trockenen Luft
$p_{wg}$	$\text{N/m}^2$	Partialdruck des Wasserdampfes
$p_{sat,wg}$	$\text{N/m}^2$	Sättigungsdampfdruck einer freien Flüssigkeit
$p_g$	$\text{N/m}^2$	gesamter Gasdruck
$p_{g,ref}$	$\text{N/m}^2$	Gas-Referenzdruck (in dieser Arbeit $1 \text{ atm} = 101\,300 \text{ N/m}^2$ )
$p_\ell$	$\text{N/m}^2$	gesamter Flüssigdruck
$p_{w\ell}$	$\text{N/m}^2$	wie $p_\ell$
$p_{free,\ell}$	$\text{N/m}^2$	Druck der Kondensatphase ohne Porenwechselwirkungseffekt
$p_c$	$\text{N/m}^2$	Kapillardruck
$p_{c,hyg}$	$\text{N/m}^2$	maximaler hygroskopischer Kapillardruck
$p_C$	$\log_{10}(\text{N/m}^2)$	logarithmischer Kapillardruck
$p_k$	$\text{kg m/s}$	Impulse
$Q$	J	Wärme
$R$	$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	Universale Gaskonstante
$R_w$	$\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$	Gaskonstante von Wasser
$R_a$	$\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$	Gaskonstante von trockener Luft / Stickstoff
$RH$		Bezeichnung der Relativen Luftfeuchte (Relative Humidity)
$r$	m	Porenradius
$r_{kelvin}$	m	Kelvin-Radius, bestimmt aus der Kelvin-Gleichung
$r_k$	m	Ortskoordinaten
$S$	J/K	Gesamtentropie
$S_g$	J/K	Entropie der Gasphase
$S_\ell$	J/K	Entropie der Kondensatphase
$S_{free,\ell}$	J/K	Entropie der Kondensatphase ohne Porenwechselwirkung
$\Delta S_{pores,\ell}$	J/K	Entropie der Porenwechselwirkung
$S_s$	J/K	Entropie der Festsubstanz
$s_{i\alpha}$	$\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$	Massenspezifische Entropie der Komponente $i\alpha$
$s_{w(\ell-g)}$	J/kg	Differenzentropie des Wassers zwischen Flüssig- und Gasphase
$T$	K	Temperatur
$T_{melt}$	K	Schmelzpunkt ( $0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$ )
$T_{ref}$	K	Referenzpunkt (in dieser Arbeit ( $20^\circ\text{C} = 293.15 \text{ K}$ ))
$T_{boil}$	K	Siedepunkt ( $(100^\circ\text{C} = 373.15 \text{ K})$ )
$T_{crit}$	K	Kritischer Punkt ( $374^\circ\text{C}$ )
$t$	s	Zeit
$t(\varphi)$	m	Schichtdicke bei Oberflächensorption
$U$	J	gesamte innere Energie
$U_g$	J	innere Energie der Gasphase
$U_\ell$	J	innere Energie der Kondensatphase
$U_{free,\ell}$	J	innere Energie der Kondensatphase ohne Porenwechselwirkung
$\Delta U_{pores,\ell}$	J	innere Energie der Porenwechselwirkung

<i>Variable</i>	<i>Einheit</i>	<i>Definition</i>
$U_{therm}$	J	innere Energie, thermischer (= temperaturabhängiger) Anteil
$U_{pot}$	J	innere Energie, potentieller (= temperaturunabhängiger) Anteil
$U_s$	J	innere Energie der Festphase
$u_{i\alpha}$	J/kg	massenspezifische gesamte innere Energie der Komponente $i\alpha$
$u_{w(\ell-g)}$	J/kg	Differenzenergie des Wassers zwischen Flüssig- und Gasphase
$V$	m <sup>3</sup>	allgemeines Volumen
$V_{REV}$	m <sup>3</sup>	Volumen einer repräsentativen Elementarzelle
$V_g$	m <sup>3</sup>	Volumen der Gasphase
$V_\ell$	m <sup>3</sup>	Volumen der Kondensatphase
$V_{por}$	m <sup>3</sup>	gesamtes Porenvolumen ( $= V_{\ell+g}$ )
$V_{\ell,sat}$	m <sup>3</sup>	Sättigungsvolumen, entspricht gesamtem Porenvolumen ( $= V_{por} = V_{\ell+g}$ )
$V_s$	m <sup>3</sup>	Volumen der festen Phase
$V_{mol,g}$	m <sup>3</sup>	Gasförmiges Molvolumen (nach Avogadro bei Referenzbedingungen 22.4 Liter)
$V_{mol,w\ell}$	m <sup>3</sup>	Molvolumen des flüssigen Wassers (18 ml = 18 cm <sup>3</sup> )
$v_{i\alpha}$	m <sup>3</sup> /kg	massenspezifisches Volumen (reziproke Dichte $\rho_{i\alpha}^{-1}$ ) der Komponente $i\alpha = (ag, wg, w\ell, ms)$
$X$		unabhängige extensive Zustandsgrößen
$X_U$		unabhängige extensive Zustandsgrößen, welche $U$ enthalten
$X_S$		unabhängige extensive Zustandsgrößen, welche $S$ enthalten
$x_k$	m	Richtungskoordinaten $x, y, z$
$Y$		beliebige unabhängige Zustandsgrößen
$Z$		treibende Potentiale der Transportprozesse

## Griechische Variablen

Variable	Einheit	Definition
$\alpha$	---	Steigungsparameter des Steigungsmodells
$\alpha_{hyg}$	---	hygroskopischer Steigungsparameter
$\alpha_{ovh}$	---	überhygroskopischer Steigungsparameter
$\Gamma$	---	Gauss'sche Gammafunktion
$\gamma$	rad	Randwinkel
$\varepsilon$	J	molekulare Energie bei chem. Reaktion
$\theta$	$\text{m}^3/\text{m}^3$	Volumenverhältnis
$\theta_{por}$	$\text{m}^3_{(\ell+g)}/\text{m}^3_{(REV)}$	Porosität
$\theta_g$	$\text{m}^3_{(g)}/\text{m}^3_{(REV)}$	Gasvolumenanteil
$\theta_\ell$	$\text{m}^3_{(\ell)}/\text{m}^3_{(REV)}$	Flüssigvolumenanteil (volumetrischer Feuchtegehalt)
$\theta_s$	$\text{m}^3_{(s)}/\text{m}^3_{(REV)}$	Festmatrixvolumenanteil
$\lambda$	W/mK	Wärmeleitfähigkeit
$\mu_{ia}$	J/mol	chemisches Potential (molbezogen) von Komponente $i$ ( $w, a, m$ ) in Phasenzustand $\alpha$ ( $g, \ell, s$ )
$\mu_{mass,ia}$	J/kg	chemisches Potential (massenbezogen) von Komponente $i$ ( $w, a, m$ ) in Phasenzustand $\alpha$ ( $g, \ell, s$ )
$\mu_{ag}$	J/mol	chemisches Potential der trockenen Luft
$\mu_{wg}$	J/mol	chemisches Potential des Wasserdampfes
$\mu_w$	J/mol	chemisches Potential des Wassers bei Verdampfungsgleichgewicht
$\mu_{w\ell}$	J/mol	chemisches Potential des kondensierten Wassers
$\mu_{w\ell}'$	J/mol	chemisches Potential des kondensierten Wassers, wenn das Volumen $V_\ell$ keine unabhängige Zustandsgrösse ist
$\mu_{free,w\ell}$	J/mol	chemisches Potential des Wassers ohne Porenwechselwirkung
$\zeta$	---	Ordnungsparameter (Theorie der Phasenübergänge nach Landau)
$\rho_{wg}$	$\text{kg}/\text{m}^3_{(g)}$	Dichte des Wasserdampfes in der Gasphase
$\rho_{ag}$	$\text{kg}/\text{m}^3_{(g)}$	Dichte der trockenen Luft
$\rho_{w\ell}$	$\text{kg}/\text{m}^3_{(\ell)}$	Dichte des flüssigen Wassers (1000 $\text{kg}/\text{m}^3$ )
$\rho_{ms}$	$\text{kg}/\text{m}^3_{(s)}$	Dichte der Festsubstanz (Reindichte)
$\rho_{REV,wg}$	$\text{kg}/\text{m}^3_{(REV)}$	Masse des Wasserdampfes in $V_{REV}$
$\rho_{REV,ag}$	$\text{kg}/\text{m}^3_{(REV)}$	Masse der trockenen Luft in $V_{REV}$
$\rho_{REV,w\ell}$	$\text{kg}/\text{m}^3_{(REV)}$	Masse des flüssigen Wassers in $V_{REV}$ (gravimetrischer Wassergehalt)
$\rho_{REV,ms}$	$\text{kg}/\text{m}^3_{(REV)}$	Masse der Festsubstanz in $V_{REV}$ (Rohdichte)
$\Sigma(X)$		Bezeichnung für ein System mit unabhängigen extensiven Zustandsgrössen $X$
$\Sigma$		Betrachtetes System
$\Sigma_{env}$		Umgebung / Umgebungsreservoir
$\Sigma_{tot}$		Gesamtsystem (betrachtetes System + Umgebung)
$\Sigma_i$		Summation über $i$

<i>Variable</i>	<i>Einheit</i>	<i>Definition</i>
$\sigma_{0,\alpha\beta}$	J/m <sup>2</sup>	(Freie) Oberflächenenergie/Oberflächenspannung an der Grenzfläche zwischen den Phasen $\alpha, \beta$
$\sigma_{0,\ell g}$	J/m <sup>2</sup>	Oberflächenenergie an der Grenzfläche flüssig-gasförmig $\approx 72.75 \times 10^{-3}$ J/m <sup>2</sup>
$\sigma_{0,\ell s}$	J/m <sup>2</sup>	Oberflächenenergie an der Grenzfläche flüssig-fest
$\sigma_{0,sg}$	J/m <sup>2</sup>	Oberflächenenergie an der Grenzfläche fest-gasförmig
$\sigma_{\alpha\beta}$	J/m <sup>2</sup>	Netto-Oberflächenenergie (Oberflächenenergie abzüglich der Oberflächenenergie des Festkörpers gegen die Gasphase)
$\sigma_{\ell g}$	J/m <sup>2</sup>	Netto-Oberflächenenergie an der Grenzfläche flüssig-gasförmig ( $= \sigma_{0,\ell g}$ )
$\sigma_{\ell s}$	J/m <sup>2</sup>	Netto-Oberflächenenergie an der Grenzfläche flüssig-fest
$\tau$	s	Halbwertszeitkonstante (bei zeitabhängiger Hysteresis)
$\tau_1$	s	Erste Halbwertszeitkonstante (bei bimodaler zeitabhängiger Hysteresis)
$\tau_2$	s	Erste Halbwertszeitkonstante (bei bimodaler zeitabhängiger Hysteresis)
$\Phi_{TD}$	J	Thermodynamisches Kondensationspotential ( $TD = \text{thermodynamic}$ )
$\Phi_{TD,\ell}$	J	Thermodynamisches Kondensationspotential, nur Kondensatphase
$\varphi$	—	Relative Luftfeuchte
$\varphi_{hyg}$	—	maximale hygroskopische Luftfeuchte (in dieser Arbeit 92% RH)
$\psi$		allgemeines Feuchtepotential (entweder $\varphi$ , $h$ , $\log h$ , $p_c$ oder $pC$ )
$\psi_{hyg}$		maximales hygroskopisches allgemeines Feuchtepotential
$\Omega$	—	Zahl der Mikrozustände eines thermodynamischen Systems



## Literaturverzeichnis

ADAN, O. ; BROCKEN, H. ; CARMELIET, J. ; HENS, H. ; ROELS, S. ; HAGENTOFT, C.E.: Determination of Liquid Water Transfer Properties of Porous Building Materials and Development of Numerical Assessment Methods: Introduction to the EC HAMSTAD Project. In: *Journal of Thermal Envelope and Building Science* 27 (2004) Nr. 4, S. 253-260.

ADOLPHS, J.: *Thermodynamische Beschreibung der Sorption*. Essen: Universitaet-Gesamthochschule Essen, 1994.

ADOLPHS, J. ; SETZER, M.J.: A Model to Describe Adsorption Isotherms. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 180 (1996) Nr. 1, S. 70-76.

AG Energiebilanzen: Aktuelle Informationen. 2009. URL: <http://www.ag-energiebilanzen.de>

AHLGREN, L.: *Moisture Fixation in Porous Building Materials (Report 36)*. Lund, Sweden, Lund Institute of Technology, Divison of Building Technology, 1972.

ALIGIZAKI, K.K.: *Pore Structure of Cement-Based Materials*. London: Taylor und Francis, 2006.

ASHCROFT, N.W. ; MERMIN, D.N.: *Festkoerperphysik*. Oldenbourg: 3. Aufl. Wissenschaftlicher Verlag Oldenbourg, 2007.

ATKINS, P.W. ; DE PAULA, J.: *Atkins' Physical Chemistry*. Oxford [u.a.]: 7. Aufl. Oxford Univ. Press, 2002.

ATKINS, P.W. ; DE PAULA, J.: *Physikalische Chemie*. Weinheim: 4. Aufl. Wiley-VCH, 2006.

BAEHR, H.D.: *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen*. Tokio: 11. Aufl. Springer, 2002.

BAKER, F.S. ; SING, K.S.W.: Specificity in the Adsorption of Water on Hydroxylated and Dehydroxylated Silicas. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 55 (1976) Nr. 3, S. 605-613.

BARRER, R.M.: Clay Minerals as Selective and Shape Selective Sorbents. In: *Pure and Applied Chemistry* 61 (1989) Nr. 11, S. 1903-1912.

BARRETT, E.P. ; JOYNER, L.G. ; HALENDA, P.P.: The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. 1. Computations from Nitrogen Isotherms. In: *Journal of the American Chemical Society* 73 (1951) Nr. 1, S. 373-380.

BEAR, J. ; BACHMAT, Y.: *Introduction to Modeling of Transport Phenomena in Porous Media*. Dordrecht/Boston/London: Kluver academic publishers, 1991.

BEDNAR, Th.: *Beurteilung des feuchte- und waermetechnischen Verhaltens von Bauteilen und Gebaeuden*. Wien, TU Wien, Inst. Baustofflehre, Physik, Brandschutz, 2000.

BERGSTROEM, L. ; GOOBAR, A.: *Cosmology and Particle Astrophysics*. Chichester UK.: 2. Aufl. Springer, 2004.

BUNDESMINISTERIUM FUER WIRTSCHAFT UND TECHNOLOGIE: *Forschung fuer Energieeffizienz*. Berlin, 2010. <http://www.bmwi.de>

BRAUCH, H.G. (Ed.): *Energiepolitik*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 1997.

BRONSTEIN, I.N. ; GROSCHKE, G. ; ZEIDLER, E.: *Taschenbuch der Mathematik (Ergaenzungsband)*. Stuttgart [u.a.]: 7. Aufl. Teubner, 1989.

BRONSTEIN, I.N. ; SEMENDJAJEW, K.A., Musiol, G. ; MUEHLIG, H.: *Taschenbuch der Mathematik*. Frankfurt (Main): 2. Aufl. Harri Deutsch, 1995.

BROOKS, R.H. ; COREY, A.J.: Hydraulic Properties of Porous Media. In: *Hydrological Paper* (1964) Nr. 3,

BRUNAUER, S.; EMMET, P.H.; TELLER, E.: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. In: *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938) Nr.10, S. 309-319

- 
- BURDINE, N.T.: Relative Permeability Calculation from Pore-size Distribution Data. In: *Transactions AIME* 198 (1953) S. 71-78.
- CALLEN, H.B.: *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. New York [etc.]: 2. Aufl. Wiley, 1985.
- CARMELIET, J. ; DESCAMPS, F. ; HOUVENAGHEL, G.: A Multiscale Network Model for Simulating Moisture Transfer Properties of Porous Media. In: *Transport in Porous Media* 35 (1999) S. 67-88.
- CHEN, S.G. ; YANG, R.T.: Theoretical Basis for the Potential-Theory Adsorption-Isotherms - The Dubinin-Radushkevitch and Dubinin-Astakhov Equations. In: *Langmuir* 10 (1994) Nr. 11, S. 4244-4249.
- CLORIUS, C.O. ; PEDERSEN, M.U.: *Long-Term Moisture Equilibrium for Wood in the Nordic Climates*. Danmarks Tekniske Universitet, BYG, 2003.
- DE BOER, J.H. ; LINSEN, B.G. ; OSINGA, Th.J.: Studies on Pore Systems in Catalysis. VI. The Universal t-Curve. In: *Journal of Catalysis* 4 (1965) S. 643-648.
- DENT, R.W.: A Multilayer Theory for Gas Sorption, Part I: Sorption of a Single Gas. In: *Textile Research Journal* 47 (1977) S. 145-152.
- DIN 66134: *Bestimmung der Porengrößenverteilung und der spezifischen Oberfläche mesoporoöser Feststoffe durch Stickstoffsorption (BJH-Verfahren)*. 1998.
- DIN EN ISO 12570: *Hygrothermal Performance of Building Materials and Products - Determination of Moisture Content by Drying at Elevated Temperature*. 2000.
- DIN EN ISO 12571: *Hygrothermal Performance of Building Materials and Products - Determination of Hygroscopic Sorption Properties*. 2000.
- DIN EN ISO 13788: *Hygrothermal Performance of Building Components and Building Elements - Internal Surface Temperature to Avoid Critical Surface Humidity and Interstitial Condensation - Calculation methods*. 2001.
- DULLIEN, F.A.L.: *Porous Media - Fluid Transport and Pore Structure*. New York: Academic Press, 1979.
- Enquete-Kommission Schutz des Menschen und der Umwelt: *Zwischenbericht: Ziele und Rahmenbedingungen einer nachhaltig zukunftsfähigen Entwicklung*. Bonn: Dt. Bundestag Drucksachen, 1997.
- Enquete-Kommission Schutz des Menschen und der Umwelt: *Abschlussbericht: Ziele und Rahmenbedingungen einer nachhaltig zukunftsfähigen Entwicklung*. Dt. Bundestag Drucksache 13/11200, 1998.
- ESPINOSA, R.-M.: *Sorptionsisothermen von Zementstein und Moertel*. Hamburg, TU Hamburg-Harburg, 2004.
- EUROPAEISCHE UNION: *Cost Efficient Passive Houses as European Standards*. Deutschland, Oesterreich, Schweden, Frankreich, Schweiz. 2001. <http://www.cepheus.de>
- EVERETT, D.H.: A General Approach to Hysteresis 3. A Formal Treatment of the Independent Domain Model of Hysteresis. In: *Transactions of the Faraday Society* 50 (1954b) Nr. 10, S. 1077-1096.
- EVERETT, D.H.: A General Approach to Hysteresis 4. An Alternative Formulation of the Domain Model. In: *Transactions of the Faraday Society* 51 (1955) Nr. 11, S. 1551-1557.
- EVERETT, D.H.: Adsorption Hysteresis. In: FLOOD, E.H. (Hrsg.): *Solid gas interface, Bd.2*. New York : Dekker, S. 36, 1967.
- EVERETT, D.H.: Capillary Condensation. In: GREGG, S.J., Sing, K.S.W., Stoeckli, H.F. (Hrsg.): *Characterisation of Porous Solids*. London : Society of Chemical Industry, S. 229-251, 1979.
- EVERETT, D.H. ; SMITH, F.W.: A General Approach to Hysteresis 2. Development of the Domain Theory. In: *Transactions of the Faraday Society* 50 (1954a) Nr. 2, S. 187-197.
- EVERETT, D.H. ; WHITTON, W.I.: A General Approach to Hysteresis. In: *Transactions of the Faraday Society* 48 (1952) Nr. 8, S. 749-757.
- EWING, J.A.: On the Production of Transient Electric Currents in Iron and Steel Conductors by Twisting them when Magnetised or by Magnetising them when Twisted. In: *Proceedings of the Royal Society of London*. 1881 Nov.17 - 1882 March 30.
- FEIST, W.: *Grundlagen der Gestaltung von Passivhaeusern*. Darmstadt: Verlag Das Beispiel, 1996.

- FEIST, W.: Lebenszyklus-Bilanzen im Vergleich: Niedrigenergiehaus, Passivhaus, Energieautarkes Haus. In: Arbeitskreis kostengünstige Passivhaeuser (Hrsg.): *Protokollband Nr.8*. Darmstadt : Passivhaus-Institut, 1997.
- FENG, M. ; FREDLUND, D.G.: Hysteretic Influence Associated with Thermal Conductivity Sensor Measurements. In: *Proceedings from Theory to the Practice of Unsaturated Soil Mechanics* (Hrsg.): *52nd Canadian Geotechnical Conference 23-24 Oktober 1999*. Regina, Saskatchewan (Canada) : 1999.
- FINDENEGG, G.H. ; GROSS, S. ; MICHALSKI, Th.: Pore Condensation in Controlled-Pore Glass. An Experimental Test of the Saam-Cole-Theory. In: ROUQUEROL, J. ; RODRIGUEZ-REINOSO, F. ; SING, K.S.W. ; UNGER, K.K. (Hrsg.): *Charakterization of Porous Solids III*. Elsevier Science, S. 71-80,1994.
- Fraunhofer IBP: *Software / WUFI / Anwendung / Fragen und Antworten*. 2011a. URL: <http://www.hoki.ibp.fhg.de/wufi/faq.html>
- Fraunhofer IBP: *Software / WUFI / Grundlagen / Materialkennndaten*. 2011b. URL: [http://www.hoki.ibp.fhg.de/wufi/grundl\\_grund.html](http://www.hoki.ibp.fhg.de/wufi/grundl_grund.html)
- Freie Autoren: *Wikipedia Internet Lexikon*. 2006-2009. URL: <http://www.wikipedia.de>
- FUNK, M.: *Hysteresis der Feuchtespeicherung in poroesen Materialien (Dissertation, in examination process)*. Dresden, TU Dresden, 2010.
- FUNK, M. ; GHAZI WAKILI, K.: Driving Potentials of Heat and Mass Transport in Porous Building Materials: A Comparison between General Linear, Thermodynamic and Micromechanical Derivation Schemes. In: *Transport in Porous Media* 72 (2008) S. 273-294.
- FUNK, M. ; GRUNEWALD, J. ; NICOLAI, A.: Incorporation of Salt Related Effects into a Hygrothermal Transport Model. *3rd International Building Physics Conference*. Montreal, Canada : 2006.
- GENUCHTEN, M.T.van: A Closed Form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soil. In: *Soil Science Society American Journal* 44 (1980) S. 892-898.
- GERTHSEN, C. ; MESCHDE, D.: *Physik*. Berlin, Heidelberg: 21. Aufl. Springer, 2002.
- GHAAZI WAKILI, K. ; HUGL, E. ; WULLSCHLEGER, L. ; FRANK, Th.: Gypsum Board in Fire - Modeling and Experimental Validation. In: *Journal of Fire Science* 25 (2007) S. 267-282.
- GIBBS, W.J.: *Collected Works*. New York: Longmans Green and Co., 1877.
- GRAY, W.G. ; HASSANIZADEH, S.M.: Unsaturated Flow Theory Including Interfacial Phenomena. In: *Water Resources Research* 27 (1991) Nr. 8, S. 1855-1863.
- GREGG, S.J. ; SING, H.S.W.: *Adsorption, Surface Area and Porosity*. London: Academic Press, 1982.
- GREGG, S.J. ; SING, K.S.W. ; STOECKLI, H.F.: *Characterisation of Porous Solids*. London: Society of Chemical Industry, 1979.
- GROTHMANN, R.: *EULER 9.0 (Freie Software)*. 2010. URL: <http://www.rene-grothmann.de>
- GRUNEWALD, J.: *Diffusiver und konvektiver Stoff- und Energietransport in kapillarporoesen Baustoffen*. Dresden, TU Dresden, Bauingenieurwesen, 1997.
- GRUNEWALD, J.: *Documentation of the Numerical Simulation Program DIM3.1: User's Guide*. 2000. URL: <http://www.bauklimatik-dresden.de>
- GRUNEWALD, J.: *Vorlesung: Grundlagen der Bauphysik*. Dresden, TU Dresden, Fakultät Architektur, 2008-9.
- GRUNEWALD, J. ; FECHNER, H.: *Delphin 4.5.7 (Software)*. 2006. URL: <http://www.bauklimatik-dresden.de>
- GRUNEWALD, J. ; HAEUPL, P. ; BOMBERG, M.: Towards the Engineering Model of Material Characteristics to Input to HAM-Transport Simulations. In: *Journal of Thermal Envelope and Building Science* 26 (2003) S. 343-366.
- GRUNEWALD, J. ; RUISINGER, U. ; HAEUPL, P.: The Rijksmuseum Amsterdam - Hygrothermal analysis and dimensioning of thermal insulation. *Third International Building Physics Conference*. Montreal, Canada, Aug.27-31, 2006.
- HAAS, H.D.: *Umweltoekonomie und Ressourcenmanagement*. Darmstadt: Wissenschaftliche Buchgesellschaft, 2007.

- 
- HAEUPL, P.: *Handbuch der Bauphysik*. Berlin: Ernst und Sohn Ernst und Sohn, 2007.
- HAEUPL, P. ; FECHNER, H.: Hygric Material Properties of Porous Building Materials. In: *Journal of Thermal Envelope and Building Science* 26 (2003) Nr. 3,
- HAGENTOFT, C.E.: *Annex 55 Reliability of Energy Efficient Building Retrofitting - Probability Assessment of Performance and Cost (RAP-RETRO)*. 2009. URL: <http://www.ecbcs.org/annexes/annex55.htm>
- HAGYMASY, J. ; BRUNAUER, S. ; MIKHAIL, R.Sh.: Pore Structure Analysis by Water Vapour Adsorption. I. t-Curves for Water Vapour. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 29 (1969) Nr. 3, S. 485-491.
- HAIDER, F. ; KOZUBSKI, R. ; ABINANDANAN, T.A.: *ICMM Materials Modelling Workshop, Monte-Carlo-Simulations*. Duebendorf, EMPA, 2007.
- HAILWOOD, A.J. ; HORROBIN, S.: Absorption of Water by Polymers: Analysis in Terms of a Simple Model. In: *Transactions of the Faraday Society* 42B (1946) S. 84-102.
- HANKS, R.J. ; KLUTE, A. ; BRESLER, E.: A Numerical Method for Estimating Infiltration, Redistribution, Drainage and Evaporation of Water from Soil. In: *Water Resources Research* 13 (1969) S. 992-998.
- HANSEN, K.K.: *Sorption Isotherms: A Catalogue*. Kobenhavn: Technical University of Denmark, 1986.
- HARTLEY, I.D. ; KAMKE, F.A. ; PEEMOELLER, H.: Cluster Theory for Water Sorption in Wood. In: *Wood Science and Technology* (1992) Nr. 26, S. 83-99.
- HASSANIZADEH, S.M. ; GRAY, W.G.: Mechanics and Thermodynamics of Multiphase Flow in Porous Media including Interphase Boundaries. In: *Advances in Water Resources* 13 (1990) Nr. 4, S. 169-186.
- HiddenIsochema: *Advancing Sorption Analysis*. 2006. URL: <http://www.hiddenisochema.com>
- HENS, H.: *Annex 24 Heat, Air and Moisture Transport*. 1990. URL: <http://www.ecbcs.org/annexes/annex24.htm>
- HENS, H.: *Annex 41 Whole Building Heat, Air and Moisture Response (MOIST-EN)*. 2007. URL: [www.kuleuven.ac.be/bwf/projects/annex41/index.htm](http://www.kuleuven.ac.be/bwf/projects/annex41/index.htm)
- HIGUCHI, T.: *Biochemistry and Molecular Biology of Wood*. 1. Aufl. Springer, 1998.
- HLADIK, M.: Algen, Pilze und Aehnliches an Fassaden. In: *BauMagazin* 2 (2002) S. 32-34.
- HOGARTH, W.L. ; HOPMANS, J. ; PARLANGE, J.-Y. ; HAVERKAMP, R.: Application of a Simple Soil - Water Hysteresis Model. In: *Journal of Hydrology* 98 (1988) S. 21-29.
- HUETTNER, W. ; CERNY, R. ; MATIASOVSKY, P.: Workpackage 2 Report: Material Development and Production. In: GRUNEWALD, J. ; SCHEFFLER, G. (Hrsg.): *INSUMAT: Development of Insulation Materials With Specially Designed Properties For Building Renovation (WP2)*. Dresden : 2003.
- HUTSON, N.D. ; YANG, R.T.: Theoretical Basis for the Dubinin-Radushkevitch (D-R) Adsorption Isotherm Equation. In: *Adsorption* 3 (1997) S. 189-195.
- IZA Structure Commission: *Database of Zeolite Structures*. 2007. URL: <http://www.iza-structure.org/databases>
- JAKOBSMEIER, L.: *Reaktivitaet und Wechselwirkungen siliciumorganischer Verbindungen in einer CaSO4-2H2O-Matrix*. Muenchen, TU Muenchen, Anorganische und analytische Chemie, 2000.
- JARVIS, N.J.: *The MACRO model (Version 3.1). Technical Descriptions and Sample Simulations*. Uppsala, Swedish University of Agricultural science, Department of Soil Science, 1994. URL: [http://bgf.mv.slu.se/ShowPage.cfm?0rgenhetSida\\_ID=5658](http://bgf.mv.slu.se/ShowPage.cfm?0rgenhetSida_ID=5658)
- JAYNES, D.B.: Comparison of Soil Water Hysteresis Models. In: *Journal of Hydrology* 75 (1984-1985) S. 287-299.
- JUNGLAS, P.: *Vorlesungsskript Thermodynamik 3*. 2006. URL: <http://www.peter-junglas.de/fh/vorlesungen/index.html>
- KALINICHEV, A.G. ; WANG, J.W. ; KIRKPATRICK, R.J.: Molecular Dynamics Modeling of the Structure, Dynamics and Energetics of Mineral-Water Interfaces: Application to Cement Materials. In: *Cement and Concrete Research* 37 (2007) Nr. 3, S. 337-347.



- KIEMES, M.: *Landau-Theorie (Seminar zur statistischen Physik)*. Heidelberg, Uni Heidelberg, Institut fuer Theoretische Physik, 2002. URL: <http://www.tphys.uni-heidelberg.de/~statphys/SM-Kiemes.pdf>
- KIRKPATRICK, R.J. ; KALINICHEV, A.G. ; WANG, J.: Molecular Dynamics Modelling of Hydrated Mineral Interlayers and Surfaces: Structure and Dynamics. In: *Mineralogical Magazine* 69 (2005) Nr. 3, S. 289-308.
- KIRKPATRICK, S.: Models of Disordered Materials. In: BALIAN, R. ; MAYWARD, R. ; TOULOUSE, G. (Hrsg.): *Ill-Condensed Matter*. Amsterdam : 1979.
- KNOBLAUCH, H. ; SCHNEIDER, U.: *Bauchemie*. Duesseldorf: 5. Aufl. Werner Verlag, 2001.
- KOCH, G. ; SILLETT, S. ; JENNINGS, G.: How Water Climbs to the Top of a 112 Meter-Tall Tree. In: TAIZ, L. ; ZEIGER, E. (Hrsg.): *Plant Physiology*. 2006.
- KOHLMEYER, A. ; HARTNIG, C. ; SPOHR, E.: Orientational Correlations near Interfaces. Computer Simulations of Water and Electrolyte Solutions in Confined Environments. In: *Journal of Molecular Liquids* 78 (1998) Nr. 3, S. 233-253.
- KOZUBSKI, R. ; MURCH, G.E. ; ZIEBA, P.: *Multiscale Kinetic Modelling of Materials*. Trans Tech Publications, 2007.
- KUENZEL, H.M.: WUFI 3.3 (Software). 2005. URL: <http://www.hoki.ibp.fhg.de/>
- KUENZEL, H.M.: *Feuchteschutz unbeluefteter Steildaecher*. Vortrag zum Holzbautag der DGfH in Friedrichshafen, 5. Mai 2000. URL: [http://www.hoki.ibp.fhg.de/ibp/publikationen/konferenzbeitraege/pub1\\_2.pdf](http://www.hoki.ibp.fhg.de/ibp/publikationen/konferenzbeitraege/pub1_2.pdf)
- LANDAU, L.D. ; LIFSHITZ, E.M.: *Statistical Physics*. Cambridge, Massachusetts: MIT Press, 1966.
- LANGMUIR, I.: The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. In: *Journal of the American Chemical Society* 38 (1916) Nr. 11, S. 2221-2295.
- LAUTENSCHLAEGER, K.H. ; SCHROETER, W. ; WANNINGER, A.: *Taschenbuch der Chemie*. Frankfurt: 20. Aufl. Harri Deutsch Verlag, 2005.
- LEE, S.H. ; ROSSKY, P.J.: A Comparison of the Structure and Dynamics of Liquid Water at Hydrophobic and Hydrophilic Surfaces - A Molecular Dynamics Simulation Study. In: *Journal of Chemical Physics* 100 (1994) Nr. 4, S. 3334-3345.
- LLEWELLYN, P.L. ; GRILLET, Y. ; SCHUETH, F. ; REICHERT, H. ; UNGER, K.K.: Effect of Pore Size on Adsorbate Condensation and Hysteresis within a Potential Model Adsorbent: M41S. In: *Microporous Materials* 3 (1994) S. 345-349.
- LLEWELYN, P.L. ; PELLENQ, N. ; GRILLET, Y. ; ROUQUEROL, F. ; ROUQUEROL, J.: Quasi-equilibrium adsorption gravimetry of water on MFI- and FER-type zeolites and on an AFI-type aluminophosphate. In: *Journal of Thermal Analysis* 42 (1994) S. 855-867.
- LUSTIG-ROESSLER, U.: *Untersuchungen zum Feuchteverhalten von Lehm als Baustoff*. Kassel, Univ.-GH Kassel, Architektur, 1992.
- LUTZ, P. ; FREYMUTH, H. ; JENISCH, R. ; KLOPFER, H. ; PETZOLD, K. ; STOHRER, M.: *Lehrbuch der Bauphysik: Schall, Waerme, Feuchte, Licht, Brand, Klima*. Stuttgart: 5. Aufl. Teubner, 2002.
- MARCEWSKI, A.: *Adsorption*. 2007. URL: <http://www.adsorption.org>
- MASINI, P. ; BERNASCONI, M.: Ab Initio Simulations of Hydroxylation and Dehydroxylation Reactions at Surfaces: Amorphous Silica and Brucite. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 14 (2002) S. 4133-4144.
- MERLINO, S. ; BONACCORSI, E. ; ARMBRUSTER, T.: Tobermorites: Their real structure and order-disorder (OD) character. In: *American Mineralogist* 84 (1999) S. 1613-1621.
- MEYER, K. ; LORENZ, P. ; BOHL-KUHN, B. ; KLOBES, P.: Porous Solids and their Characterisation - Methods of Investigation and Application. In: *Crystal Research and Technology* 29 (1994) Nr. 7, S. 903-930.
- MOHRMANN, M.: Feuchteschaeden beim Flachdach. In: *Holzbau* 3 (2007) S. 3-17. URL: [www.fachagenturholz.de/neu/pdf/autorenschaft2.pdf](http://www.fachagenturholz.de/neu/pdf/autorenschaft2.pdf)

- 
- MUALEM, Y.: Modified Approach to Capillary Hysteresis Based on A Similarity Hypothesis. *In: Water Resources Research* 9 (1973) Nr. 5, S. 1324-1331.
- MUALEM, Y.: A Conceptual Model of Hysteresis. *In: Water Resources Research* 10 (1974) Nr. 3, S. 514-520.
- MUALEM, Y.: Extension of the Similarity Hypothesis used for Modeling the Soil Water Characteristics. *In: Water Resources Research* 13 (1977) S. 773-780.
- MUALEM, Y.: A Modified Dependent-Domain Theory of Hysteresis. *In: Soil Science* 137 (1984) Nr. 5, S. 283-291.
- MUALEM, Y.: Prediction of the Soil Boundary Wetting Curve. *In: Soil Science* 137 (1984b) Nr. 6, S. 379-390.
- MUALEM, Y. ; DAGAN, G.: Dependent Domain Model of Capillary Hysteresis. *In: Water Resources Research* 11 (1975) Nr. 3, S. 452-460.
- MUALEM, Y. ; DAGAN, G.: *Methods of Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils*. Haifa, 1976.
- MUALEM, Y. ; MILLER, E.E.: Hysteresis Model Based on an Explicit Domain Dependence Function. *In: Soil Science Society of America Journal* 43 (1979) Nr. 6, S. 1067-1073.
- MUENCH, B. ; GASSER, P. ; HOLZER, L.: *Simulation of Drying Shrinkage Based on High-Resolution 3D Pore Structure Analysis of Cement Paste*. Duebendorf, EMPA Materials Science, Section 135, 2006. URL: <http://www.empa.ch/3d-mat/>
- NABORS, M.W.: *Botanik*. Muenchen: Pearson Studium, 2007.
- NICOLAI, A.: *Modellierung und Numerische Simulation des Salztransportes und des Phasenubergangs in ungesaettigten poroesen Baustoffen*. Dresden, TU Dresden, Bauingenieurwesen, 2007.
- NICOLAI, A. ; GRUNEWALD, J. ; FECHNER, H.: *Delphin 5.5.6 / CHAMPS 1.5.4 (Software)*. 2008. URL: <http://www.bauklimatik-dresden.de>
- NIELSEN, K.F. ; HOLM, G. ; UTRUP, L.P. ; NIELSEN, P.A.: Mould Growth on Building Materials Under Low Water Activities. Influence of Humidity and Temperature on Fungal Growth and Secondary Metabolism. *In: International Biodeterioration and Biodegradation* 54 (2004) S. 325-336.
- OKRUSCH, M. ; MATTHES, S.: *Mineralogie*. Berlin, Heidelberg: 7. Aufl. Springer, 2005.
- PARLANGE, J.-Y.: Capillary Hysteresis and the Relationship between Drying and Wetting Curves. *In: Water Resources Research* 12 (1976) S. 224-228.
- PAULUS, W.: *Directory of Microbicides for the Protection of Materials: A Handbook*. Niederlande: 1. Aufl. Springer, 2005.
- PAVIA, S. ; ROUNDTREE, S.: An Investigation into Irish Historical Ceramics: The Brick of Arch Hall, Wilkinson, Co. Meath. *In: Proceedings of the Royal Irish Academy* 105C (2005) Nr. 6, S. 221-242.
- PEDERSEN, C.R.: Prediction of Moisture Transfer in Building Constructions. *In: Building and Environment* 27 (1992) Nr. 3, S. 387-397.
- PERALTA, P.N.: Sorption of Moisture by Wood Within a Limited Range of Relative Humidities. *In: Wood and Fiber Science* 27 (1995a) Nr. 1, S. 13-21.
- PERALTA, P.N.: Modelling Wood Moisture Sorption Hysteresis Using the Independent Domain Theory. *In: Wood and Fiber Science* 27 (1995b) Nr. 3, S. 250-257.
- PHAM, H.Q. ; FREDLUND, D.G. ; BARBOUR, S.L.: A Study of Hysteresis Models for Soil-Water Characteristic Curves. *In: Canadian Geotechnical Journal* 42 (2005) Nr. 6, S. 1548-1568.
- PHAM, Q.H. ; FREDLUND, D.G. ; BARBOUR, S.L.: A Practical Hysteresis Model for Soil-Water Characteristic Curve with Negligible Volume Change. *In: Geotechnique* 53 (2003) S. 293-298.
- PHILIP, J.R.: Similarity Hypothesis for Capillary Hysteresis in Porous Materials. *In: Journal of Geophysical Research* 69 (1964) S. 1553-1562.
- PIZZI, A. ; EATON, N.J. ; BARISKA, M.: Theoretical Water Sorption Energies by Conformational Analysis. *In: Wood Science and Technology* 21 (1987) S. 235-248.

- PLAGGE, R.: *Bestimmung der ungesaettigten hydraulischen Leitfaehigkeit im Boden (Bodenoekologie und Bodengnese)*. Berlin, Technische Universitaet Berlin, Institut fuer Oekologie, 1991.
- PLAGGE, R.: *Bauphysikalische Grundlagen in der energetischen Sanierung - Problemstellung Innenliegende Waermedaemmung*. Keimfarben Symposium Denkmal 2008. [http://www.keimfarben.de/fileadmin/pdf/vortraege\\_denkmal/Plagge\\_Denkmal\\_2008.pdf](http://www.keimfarben.de/fileadmin/pdf/vortraege_denkmal/Plagge_Denkmal_2008.pdf)
- POOLE, P.H. ; SCIORTINO, F. ; GRANDE, T. ; STANLEY, H.E., Angell, C.A.: Effect of Hydrogen Bonds on the Thermal Behaviour of Liquid Water. *In: Physical Review Letters* 73 (1994) Nr. 12, S. 1632-1635.
- POULOVASSILIS, A.: Hysteresis of Pore Water - an Application of Independent Domains. *In: Journal of Soil Science* 109 (1962) S. 405-412.
- POULOVASSILIS, A.: Hysteresis of Pore Water in Granular Porous Bodies. *In: Soil Science* 109 (1970) Nr. 1, S. 5-12.
- Quantachrome GmbH: *Partikelwelt* Nr.3. 1994. URL: <http://www.quantachrome.com>
- prEN 15026: *Hygrothermal performance of building components and building elements - Assessment of moisture transfer by numerical simulation*. Revised version, 2006-03-16. 2006.
- REICHERT, H. ; MUELLER, U. ; UNGER, K.K. ; GRILLET, Y. ; ROUQUEROL, F. ; ROUQUEROL, J.: Sorption of Argon and Nitrogen on Network Types of Zeolites and Aluminophosphates. *In: RODRIGUEZ-REINOSO, F. (Hrsg.): Characterization of Porous Solids II*. Amsterdam : Elsevier, S. 535-542, 1991.
- REIF, F.: *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*. Auckland [etc.]: International student ed., [18th printing]. Aufl. McGraw-Hill, 1985.
- REIF, F.: *Statistische Physik und Theorie der Waerme*. Berlin/New York: De Gruyter, 1987.
- ROEHL-KUHN, B. ; KLOBES, P.: *Poroese Referenzmaterialien: Gegenwaertiger Stand der Entwicklung und Zukunftsperspektiven*. 2004. URL: [http://www.bam.de/pdf/service/referenzmaterialien/poroese\\_referenzmaterialien.pdf](http://www.bam.de/pdf/service/referenzmaterialien/poroese_referenzmaterialien.pdf)
- ROTACH, E.P. ; HUNZIKER, H.S.: *Holzkunde II Teil 2: Holzchemie*. Zuerich, ETH Zuerich, Forstwissenschaften, 2002.
- ROUQUEROL, F. ; ROUQUEROL, J. ; SING, K.: *Adsorption by Powders and Porous Solids*. San Diego, Calif. [u.a.]: Acad. Press, 1999.
- ROUQUEROL, J. ; AVNIR, D. ; FAIRBRIDGE, C.W. ; EVERETT, D.H. ; HAYNES, J.H. ; PERNICONE, N. ; RAMSAY, J.D.F. ; SING, K.S.W. ; UNGER, K.K.: Recommendations for the Characterisation of Porous Solids. *In: Pure and Applied Chemistry* 66 (1994) Nr. 8, S. 1739-1758.
- SAAM, W.F. ; COLE, M.W.: Excitations and Thermodynamics for Liquid Helium Films. *In: Physical Review B* 11 (1975) Nr. 3, S. 1086-1105.
- SALMEN, L.: Micromechanical Understanding of the Cell-Wall Structure. *In: Comptes Rendus Biologies* (2004) Nr. 327, S. 873-880.
- SCHEFFLER, G.: *Validierung von Materialmodellen zur Beschreibung der Feuchtespeicher- und Feuchte-transporteigenschaften von Baustoffen anhand von Beispielen unter Verwendung des numerischen Simulationsprogrammes Delphin*. Dresden, TU Dresden, Bauingenieurwesen, 2003.
- SCHEFFLER, G.: *Validation of Hygrothermal Material Modelling under Consideration of the Hysteresis of Moisture Storage*. Dresden, TU Dresden, Bauingenieurwesen, 2008.
- SCHOBBER, G.: *Porenbeton*. 2006. URL: <http://www.pb-aac.de/stpporen.html>
- SCHOLZ, W. ; HIESE, W.: *Baustoffkenntnis*. Muenchen: 15. Aufl. Werner, 2003.
- SCOTT, P.S. ; FARQUHAR, G.J. ; KOUWEN, N.: Hysteretic Effects on Net Infiltration. *In: ASAE St.Joseph, MI* 11 (1983) S. 163-170.
- SEATON, N.A.: Determination of the Connectivity of Porous Solids from Nitrogen Sorption Measurements. *In: Chemical Engineering Science* 46 (1991) Nr. 8, S. 1895-1909.
- SEDLBAUER, K.: Prediction of Mould Growth by Hygrothermal Calculation. *In: Journal of Thermal Envelope and Building Science* 25 (2002) Nr. 4, S. 321-336.

- 
- SETZER, M.J.: Interaction of Water With Hardened Cement Paste. In: *Ceramic Transactions* 16 (1990) S. 415-439.
- SIMUNEK, J. ; JARVIS, N.J. ; VAN GENUCHTEN, M.T. ; GARDENAS, A.: Review and Comparison of Models for Describing Non-equilibrium and Preferential Flow and Transport in the Vadose Zone. In: *Journal of Hydrology* 272 (2003) Nr. 1-4, S. 14-35.
- SIMUNEK, J. ; SEIJNA, M. ; VAN GENUCHTEN, M.Th.: *The Hydrus 2D Package for Simulating the Two-Dimensional Movement of Water, Heat, And Multiple Solutes in Variable Saturated Media*. Riverside, California, U.S. Salinity Laboratory, U.S. Department of Agriculture, 1999. URL: <http://www.pc-progress.com/en/Default.aspx?hydrus-2d>
- SING, K.S.W. ; EVERETT, D.H. ; HAUL, R.A.W. ; MOSCOU, L. ; PIEROTTI, R.A. ; ROUQUEROL, J. ; SIEMINIEWSKA, T.: Reporting Physisorption Data for Gas Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984). In: *Pure and Applied Chemistry* 57 (1985) Nr. 4, S. 603-619.
- SISKOVIC, S.: *Auswahl und Bewertung geeigneter Innendaemmsysteme im Bestand*. TU Wien, E206 Institut fuer Hochbau und Technologie, 2007.
- SKAAR, C.: *Wood Water Relations*. Berlin: Springer Verlag, 1988.
- SONNTAG, D., Heinze, D.: *Saettigungsdampfdruck und Saettigungsdampfdichtetafeln fuer Wasser und Eis*. VEB deutscher Verlag fuer Grundstoffindustrie, 1982.
- STOECKER, H.: *Taschenbuch der Physik: Formeln, Tabellen, Uebersichten*. Frankfurt am Main: 5. Aufl. Deutsch, 2004.
- TAMBACH, T.J. ; BOLHUIS, P.G. ; HENSEN, E.J.M. ; SMIT, B.: Hysteresis in Clay Swelling Induced by Hydrogen Bonding: Accurate Prediction of Swelling States. In: *Langmuir* 22 (2005) S. 1223-1234.
- TAYLOR, H.F.W.: Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Gel. In: *Journal of the American Ceramic Society* 69 (1986) Nr. 6, S. 464-467.
- TERASHIMA, N. ; FUKUSHIMA, K. ; TAKABE, K. 1993: Comprehensive Model of the Lignified Plant Cell Wall. In: HATFIELD, R.D. ; RALPH, J. (Hrsg.): *Forage cell wall structure and digestibility*. Madison (Wisconsin) : ASA-CSSA-SSSA, S. 247-270,1993.
- THOMAS, J. ; JENNINGS, H. ; ALLEN, A.: The Surface Area of Hardened Cement Paste as Measured by Various Techniques. In: *Concrete Science and Engineering* 1 (1999) S. 45-64.
- THOMSON, W.: On the Equilibrium of Vapour at a Curved Surface of Liquid. In: *Philosophical Magazine* 42 (1871) S. 448.
- TIME, B.: *Hygroscopic Moisture Transport in Wood*. Trondheim, Norwegian University of Science and Technology, Department of Building and Construction Engineering, 1998.
- TOPP, G.C.: Soil Water Hysteresis: The Domain Theory Extended to Pore Interaction Conditions. In: *Soil Science Society of America Proceedings* 35 (1971) S. 219-225.
- TSING HUA UNIVERSITY, Department of Chemical Engineering: *Chemisorption*. 2006. URL: <http://www.che.nthu.edu.tw/lesson/class/che5730/Chemisorption.ppt>
- TZSCHEUTSCHLER, P. ; NICKEL, M. ; WERNICKE, I. ; BUTTERMANN, H.G.: *Energieverbrauch in Deutschland, Stand 2007*. 2009. URL: <http://www.eBWK.de>
- UNITED NATIONS: *Human development report*. 2010. Macmillan Publishers. URL: <http://hdr.undp.org>
- UNSOELD, A. ; BASCHEK, B.: *Der neue Kosmos*. Berlin, Heidelberg, New York: 7. Aufl. Springer, 2005.
- VAN DER WAALS, J. D.: *Over de Continuïteit van den Gas- en Vloeistofoestand*. Universitaet Leiden, 1873.
- VENKATESVARAN, A.: Sorption of Aquaeus and Nonaqueous Media by Wood and Cellulose. In: *Chemical Reviews* 70 (1970) Nr. 6, S. 619-637.
- Verein deutscher Zementwerke: *Zement-Taschenbuch*. Wiesbaden/Berlin: 48. Aufl. Bau-Verlag, 1984.



- Verein Deutscher Zementwerke: *Kompendium Zement und Beton*. 2006. URL: [vdz-online.de/415.98.html](http://vdz-online.de/415.98.html)
- VIAENE, P. ; VERECKEN, H. ; DIELS, J. ; FEYEN, J.: A Statistical Analysis of Six Hysteretic Models of the Moisture Retention Characteristic. *In: Soil Science* 157 (1994) Nr. 6, S. 345-355.
- VISHNYAKOV, A. ; NEIMARK, A.V.: Monte Carlo Simulation Test of Pore Blocking Effects. *In: Langmuir* 19 (2003) S. 3240-3247.
- WANG, J.W. ; KALINICHEV, A.G. ; KIRKPATRICK, R.J.: Effects of Substrate Structure and Composition on the Structure, Dynamics, and Energetics of Water at Mineral Surfaces: A Molecular Dynamics Modeling Study. *In: Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 (2006) Nr. 3, S. 562-582.
- WANG, J.W. ; KALINICHEV, A.G. ; KIRKPATRICK, R.J. ; CYGAN, R.T.: Structure, Energetics, and Dynamics of Water Adsorbed on the Muscovite (001) Surface: A Molecular Dynamics Simulation. *In: Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) Nr. 33, S. 15893-15905.
- WIGNER, E.: Symmetry and Conservation Laws. *In: Physics Today* (1964) S. 34.
- WILLMANN, R.: *Der Stammbaum des Lebens*. Goettingen: Planet Poster Editions, 2004.
- ZSIGMONDY, A.: Ueber die Struktur des Gels der Kieselsaeure. Theorie der Entwaesserung. *In: Zeitschrift fuer Anorganische Chemie* 71 (1911) S. 356.
- ZUERCHER, Ch. ; FRANK, Th.: *Bau und Energie, Band 2: Bauphysik*. Zuerich: vdf Hochschulverlag, 2004.
- ZWIEBACH, B.: *A First Course in String Theory*. Cambridge, UK: 2. Aufl. Cambridge University Press, 2009.

## Software

Für die endgültige Version dieser Arbeit wurden die nachfolgend angegebenen Softwareprogramme verwendet. Es kam bevorzugt freie Software der wissenschaftlichen Gemeinschaft oder Software mit moderatem Preis zum Einsatz.

- Alle mathematischen Berechnungen und Funktionsdarstellungen: EULER 9.1  
<http://sourceforge.net/projects/eumat/>
- Textsatz mit TeX Live und TexStudio 2.2. Formatvorlage aus TeXnicCenter: Deutsches Buch (KOMASkript)  
<http://www.tug.org/texlive/>  
<http://texstudio.sourceforge.net>  
<http://www.texniccenter.org>
- Tabellenkalkulation und Zeichnungen: Microsoft Office 2003, konvertiert nach pdf mit FreePDF 4.02  
<http://office.microsoft.com/de-de/>  
<http://shbox.de>
- Formeldarstellung: MathType 6.5c im AMS-LaTeX-Modus  
<http://www.dessci.com/>
- Literaturverwaltung mit Bibliographix 8  
<http://www.bibliographix.de>
- pdf-Nachbearbeitung und Kommentierung: pdf-XChange-Viewer 2.0  
<http://www.tracker-software.com/>

## Index

### A

Adhäsion .....	110
Adolphs-Modell .....	114, 143
Ads-/Des-Verhältnis .....	227
Adsorption .....	10
Anfangsadsorption .....	238
Hauptadsorption .....	238
Ähnlichkeitshypothese	
schwach .....	244
stark .....	245
Äquivalenter Dampfdruck .....	166
Aktivierter Komplex .....	94
Aktivierungsenergie .....	122, 168
Arrhenius-Formel .....	94
Atmosphärendruck .....	85
Austauschprozesse .....	55, 73, 289
Autoklavierung .....	173

### B

Barriere .....	168
Bauen und Wohnen .....	2
Beidseits offene Pore .....	154
BET-Konstante C .....	145
BET-Modell .....	112, 140
Bilanzgleichungen .....	295
BJH-Verfahren .....	118
Brooks-Corey-Funktion .....	271

### C

Chemisches Potential .....	54
Chemisorption .....	122, 167
Porenwechselwirkung .....	171
Clausius-Clapeyron-Gleichung .....	85
Cluster-Modell .....	167

### D

Dampfdruckgleichung .....	85
De-Boer-Gleichung .....	116
Dent-Modell .....	114
Desorption .....	10
Anfangsdesorption .....	238
Hauptdesorption .....	238
Dichte .....	44, 419
Diffusion-Reaktion .....	92, 402
Diffusionsprozess .....	92

Diskretisierung .....	293
Domäne .....	178
abhängig .....	194, 245
allgemein .....	178, 193, 242
elementar .....	180
identisch .....	184
unabhängig elementar .....	188, 220
Domänengruppen .....	220, 252, 485
Domänentheorie .....	14, 177, 485
Abweichung .....	192, 224, 240
Domänenverteilungsfunktion .....	188
Driften .....	242
Druck .....	52
Dubin-Gleichung .....	121, 137
Dulong-Petit-Modell .....	62

### E

Enthalpie .....	79
Entropie	
Definition .....	65
Extensivität .....	42
und Freiheitsgrade .....	66, 335
Entropieproduktion .....	11, 56, 58
Erhaltungsgesetze .....	295
Euler-Gleichung .....	49
Exponentielle Annäherung .....	103, 281
zweimodal .....	213, 287
Exsikkatorverfahren .....	200
Extremalpotential .....	70

### F

Feng-Fredlund-Modell .....	271
Feuchtegehalt .....	215
massenbezogen .....	45
volumenbezogen .....	45
volumenbezogene Masse .....	45
Feuchteschäden .....	3
Feuchteschutznachweis .....	4
Feuchtesorption	
Gleichgewicht .....	9
Hysteresis .....	9, 286
Feuchtesorptionsfunktion .....	10
Feuchtesorptionsmechanismen ..	7, 105, 226
nach Materialien .....	197
Feuchtesorptionspotentiale .....	231
Feuchtetransport .....	9, 290, 474
Hysteresis .....	286

Feuchteverteilungsfunktion ..... 191, 242  
 Fluide Phase ..... 37  
 Fluktuation ..... 94  
 Freie Energie ..... 68, 175  
 Freiheitsgrade ..... 61, 67  
 Fundamentalgleichung ..... 19

## G

Gaskonstanten ..... 89  
 Gasperkolationsnetzwerk ..... 39  
 Gauss'sche Fehlerfortpflanzung ..... 98  
 Gauss'sche Fehlerfunktion ..... 135  
 Gauss-Funktion 4-modal ..... 269  
 Gesamtsystem ..... 41, 46  
 Gibbs'sches Mehrphasensystem ..... 185  
 Gibbs-Duhem-Gleichung ..... 51  
 Gips ..... 193, 458, 502  
 Gleichgewichtsaustausch ..... 73  
 Glove-Box ..... 200  
 Grobporen ..... 106  
 Gruppenkondensation ..... 98, 100, 405  
 Gurvich-Regel ..... 40

## H

Hailwood-Horrobin-Modell ..... 114  
 Haines-Jumps ..... 179  
 Harkins-Jura-Gleichung ..... 116  
 Hauptadsorption ..... 218  
 Hauptdesorption ..... 218  
 Hauptsatz  
   Dritter ..... 83  
   Erster ..... 48  
   Zweiter ..... 48, 56  
 Hogarth-Modell ..... 271  
 Holz ..... 467, 508  
 Homogenität ..... 49, 82  
 hydrophil ..... 110, 235  
 hydrophob ..... 110  
 Hydroxylierung ..... 122, 167  
 Hyperkugel ..... 65  
 Hysteresis ..... 8, 56  
   Größenordnung ..... 227  
   lokal zeitabhängig ..... 290  
   zeitabhängig ..... 8, 152, 280  
   zeitunabhängig ..... 8  
 Hysteresis-Modelle ..... 242  
   Adsorption überhyg. .... 270, 515  
   Bewertung ..... 251, 524  
   Einteilung ..... 242  
   empirisch ..... 250  
   Interpolation hyg-überhyg. .... 277  
   mit Ähnlichkeitshypothese ..... 244  
   mit abhängigen Domänen ..... 245

Zwischenkurven überhyg. .... 272, 519  
 Zwischenkurven hygrosk. .... 262, 519  
 Hysteresisschleife ..... 10

## I

Imprägnierung ..... 207  
 Indifferente Freiheitsgrade ..... 67  
 Instabilität ..... 11  
 Intrinsische Luftfeuchte ..... 286  
 Irreversibilität ..... 56

## K

Kalziumsilikathydrat ..... 461, 504  
 Kapillardruck ..... 52, 157, 232  
   logarithmisch ..... 232  
 Kapillarkondensationsmodell .. 39, 107, 422  
   Hysteresis ..... 147  
 Kapillarporen ..... 106  
 Kelvin-Gleichung ..... 118, 427  
 Kelvin-Radius ..... 118, 233  
 Klimabedingungen ..... 205  
 Klimakammervorverfahren ..... 200, 482  
 Koextensivität ..... 49  
 Kohäsion ..... 110  
 Kondensation ..... 12  
 Kondensationspotential ..... 11, 70, 76, 88  
   heuristische Herleitung ..... 341  
   Hysteresis ..... 151  
   hysteretisch parametrisiert ..... 259  
   systematische Herleitung ..... 347  
 Kondensationsprozesse ..... 100  
 Kondensatormodell ..... 60, 290  
 Kondensierte Phase ..... 61  
 Konstitutive Gleichungen ..... 294  
 Kontaktwinkelhysteresis ..... 154  
 Kontrollvariable ..... 176  
 Korrekturfunktion Pd ..... 245

## L

Lösungskondensation ..... 114  
 Labilität ..... 11  
 Ladungsabschirmung ..... 116  
 Landau-Theorie Phasenübergang .. 188, 451  
 Langmuir-Modell ..... 112  
 Langzeit-Feuchtesorption ..... 212  
 Legendre-Transformation ..... 71  
 Lehm ..... 454, 498  
 Leitfähigkeitskoeffizienten ..... 295  
 Lineare Modelle ..... 250  
 Lineare Transporttheorie ..... 294  
 Lineares Modell ..... 79  
   Energie & Entropie ..... 371

Formeln .....	87
Parameter .....	89
Luftblasendruck .....	157
Luftblasenvolumen .....	156
Lufteinschluss .....	155, 437

## M

Makroporen .....	106
Materialgruppen .....	197, 226
Materialkenngrößen .....	5
Maximumprinzip .....	71
Maxwell-Verteilung .....	98
Mechanisches Potential .....	70
Mesoporen .....	106
Messungen überhygroskopisch .....	266, 529
Messungen hygroskopisch .....	210, 529
Metastabilität .....	11
Mikroporen .....	106
Mikroporenkondensation .....	119, 137
Minimumprinzip .....	71
Mischungsentropie .....	42
Mittelungsmodell .....	271
Modell unabhängiger Domänen .....	188, 220
Molekülgrösse	
Stickstoff .....	120
Wasser .....	120
Molmasse .....	43
Monolage .....	113, 116
Monotones Wachstum .....	9
Monte-Carlo-Simulation .....	99, 174
Montmorillonit .....	174
Mualem-Diagramm .....	235
Mualem-Hypothese .....	244
Mualem-Modell	
1974 .....	274
1977 .....	271
1984 .....	274
Multiphasensystem .....	39, 46
physikalisches Modell .....	332

## N

Nachhaltigkeit .....	2
Indikatoren .....	2
Neel-Diagramm .....	234
Negative Feuchtespeicherkapazität .....	224
Netzwerkeffekt .....	194, 241
Netzwerkmodell .....	247
nicht-inerte Poren .....	448
Nicht-inerte Poren .....	174
Nichtgleichgewichtsverdampfung .....	58
Nullpunktenergie .....	83, 374
Nullpunktentropie .....	83, 374
Numerische Simulation	

des Feuchtetransportes .....	293
Lösung der Differentialgleichung .....	297
Numerischer Programmcode .....	537

## O

Oberflächenenergie .....	54, 60, 107, 123
Temperaturabhängigkeit .....	166
Oberflächensorption .....	111
Ofentrocknung .....	160
Ordnungsparameter .....	451

## P

Parallelverschiebungsmodell .....	271
Parlange-Hypothese .....	245
Passivhaus .....	3
Perkolationsschwelle .....	195
Perkolationstheorie .....	248
Phasenübergang 1. Art .....	184
Phasenübergang 2. Art .....	187, 451
Philip-Hypothese .....	244
Physikalisches Ensemble .....	72, 82, 184
Porengrößen .....	105
Porengrößenverteilung .....	118
gleichmässig .....	131
peakförmig .....	134
Porenwechselwirkung .....	67
Porenwechselwirkungsenergie .....	52, 68, 129
Dreiecksfunktion .....	181, 254
empirisch hysteretisch .....	230
empirisch nichthysteretisch .....	229
Hysteresis .....	150
hysteretisch parametrisiert .....	254
Porenwechselwirkungsentropie .....	70
Potentialbarriere .....	92, 98
Potentielle Energie .....	63
Potentielle Oberflächenenergie .....	64
Primäre Adsorption .....	239
Primäre Desorption .....	239
Probekörper .....	40
Proben	
Geometrie .....	201
Konditionierung .....	202
Probenfotos .....	476
Pumping .....	242

## Q

Quadratische Abweichung .....	259, 269, 526
quasistatische Zustandsänderung .....	281
Quellterme .....	294

## R

Randwinkel .....	108
------------------	-----

Reaktionen .....	100, 397
Reaktionsprozess .....	92
Reaktionsrate .....	94
Reaktionsratenkonstante .....	96
Regression .....	526
Regressionsproblem .....	259
Repräsentatives Elementarvolumen .....	40
Reservoir .....	73
Rohdaten .....	217
Rohdichte .....	43

## S

Sättigungsdampfdruck .....	89, 163
Sättigungsfeuchteverteilung .....	189
Saugspannung .....	232
Saugspannungskurve .....	237
Schichtdickenfunktion .....	116
Schimmel .....	207
Sieden von Wasser .....	167
Sing-Klassifikation .....	235
Skalierungsmodelle .....	250
Sorptionsisotherme .....	237
Sorptionskurven	
überhygroskopische Schleife .....	238, 269, 277
allgemein nichthysteretisch .....	237
allgemeine Domäne .....	179
Einteilung Sing .....	235
hygroskopische Schleife ..	238, 259, 277
irregulär .....	218
Messkurven Literatur .....	498
primäre Kurven .....	10
regulär .....	218
sekundäre Kurven .....	10
und Porengrößenverteilung .....	128
und Porenwechselwirkung .....	127
Vergleichsdarstellung .....	215
Zwischenkurven .....	239
Sorptionskurvenmodelle .....	260, 511
Polynomfunktion .....	262
Sorptionsmessung .....	200
Sprungpunkte .....	179
Stabilität .....	11
Steighöhe .....	232
Steigungsfaktor .....	263, 275
Steigungsmodell .....	263, 272
Steigungsmodelle .....	250
Stossfrequenz .....	97
Strukturveränderung .....	242

## T

Thermische Energie .....	64
Thermische Fluktuation .....	152

Thermische Oberflächenenergie .....	64
Thermodynamik & Hysteresis .....	14
Thermodynamisches Potential .....	70
Tintenflaschen .....	147
identisch .....	148, 187
unterschiedlich .....	190
Ton .....	174, 454
Transportgleichungssystem .....	294
Geschichte .....	5
Modifikation .....	298
treibende Kraft .....	164, 289, 295, 474
treibendes Potential .....	164, 289
Trockenmasse .....	215
Trocknung .....	226
Trocknungsintensität .....	162
Trocknungskorrektur .....	267
Trocknungsverfahren .....	159

## U

Umgebungssystem .....	55, 73
Ungleichgewichtsaustausch .....	73
Untersystem .....	41
Festphase .....	42
Gasphase .....	46
Kondensatsystem .....	44
Verbindung Gesamtsystem .....	52

## V

Van-der-Waals-Konstanten .....	17
Van-der-Waals-Modell	
Eine Komponente .....	16
Phasenübergang .....	22, 33
Zustandsänderung .....	31
Zustandsgleichung .....	16, 32
Zwei Komponenten .....	30, 308
Verdampfung .....	12
zeitabhängig .....	290
Verdampfungsenthalpie .....	80, 86, 91, 362
Verdampfungswärme .....	86
Virialradius .....	28
Virialtheorem .....	27, 305
Gravitation .....	28
Van-der-Waals .....	29
Volumendehnung .....	25

## W

Wägung .....	205
Wärmekapazität .....	62
druckkonstant .....	80, 358
volumenkonstant .....	63, 360
Wandenergie .....	25
Wasser .....	12

Wasserdichte .....	44, 419
Wasserpfüte .....	123
Wassertropfen .....	123

## Z

Zahl der Mikrozustände .....	66
Zeitabhängige Hysteresis .....	92, 290
Zeitabhängiges Sorptionsverhalten .....	281
Zeitkonstanten .....	213, 288
Zement .....	461, 504
Zeolith .....	120

Ziegelstein .....	457, 499
Zustandsänderungen .....	55
Zustandsgrößen	
extensiv .....	42
intensiv .....	48, 51, 319
spezifisch .....	51
Zwangsbedingungen .....	54
Zwischenkurven .....	218
irregulär .....	240
regulär .....	239
Zwischenkurvenmodell .....	262
Steigungsmodell .....	263







## Max Funk

08. 07. 1968	geboren in Osterode / Harz
1982 - 1988	humanistisches Kaiser-Wilhelm-Gymnasium Hannover
1988 - 1990	Zivildienst St. Vinzenz Krankenhaus Hannover
1990 - 1996	Studiengang Physik Diplom Universität Tübingen Abschluss: Physik Diplom
1997	Praktikum Wuppertal Institut Klima, Umwelt und Energie
1998 - 2000	Studium Bauingenieurwesen Technische Univ. Dresden Abschluss: Vordiplom
2000 - 2004	Wiss. Mitarbeiter Inst. Bauklimatik
2004 - 2007	Wiss. Mitarbeiter EMPA Dübendorf, Schweiz
2004 - 2010	Promotion
Nov. 2011	Verteidigung der Promotion

Dissertation

Institut für Bauklimatik, Technische Universität Dresden  
Hannover / Dresden, 2012

*Finanzielle Unterstützung EMPA Dübendorf, Schweiz*